

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 128, № 2

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

А. М. Васильев. О вполне геодезических подмногообразиях однородных пространств	223
И. Ц. Гохберг и М. Г. Крейн. О вполне непрерывных операторах со спектром, сосредоточенным в нуле	227
Г. М. Жислин. Характеристика спектра оператора Шредингера для систем типа молекул	231
Н. М. Коробов. О приближенном решении интегральных уравнений	235
И. С. Куклес. О трех проблемах различения	239
О. В. Сарманов и В. К. Захаров. О спектрах укрупненных стохастических матриц.	243
В. Б. Уваров. О некоторых случаях восстановления собственной функции и уравнения по спектральной функции	246
И. А. Шведов. Проекционные спектры и полнота топологических пространств	250
Чжао Чжен. Решение обобщенной задачи Римана—Гильберта мететодом разложения в ряд	253

ГИДРОМЕХАНИКА

Э. И. Андрианкин и В. П. Корявов. Ударная волна в переменено уплотняемой пластической среде	257
А. Н. Дремин и Г. А. Адауров. Ударная адиабата мрамора	261

АСТРОНОМИЯ

Э. Р. Мустель. Об основном источнике солнечных корпускулярных потоков	265
---	-----

ФИЗИКА

Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин и П. А. Ребиндер. Изменение структурно-механических свойств монокристаллов олова под влиянием сильно адсорбционно-активной среды	269
О. И. Завьялов. Дисперсионные соотношения и теория возмущений	273
Е. С. Коваленко. Гиротропный эллиптический волновод	276
В. И. Скобелкин. О функции магнитного потока в трехмерном поле	280
К. А. Осипов. Строение и энергия границ зерен в металлах	284

Л. В. Киренский, М. К. Савченко и И. Ф. Дегтярев. О техническом намагничивании ферромагнетиков	288
--	-----

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

М. И. Романов. Алгебраический критерий аперiodичности линейных систем	291
---	-----

ХИМИЯ

Л. М. Гиндин, П. И. Бобиков и А. М. Розен. Некоторые физико-химические особенности обменной экстракции	295
Гильм Камай и Б. Д. Чернокальский. Термическое разложение органических соединений пентавалентного мышьяка	299
А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Н. Г. Джуриная. Присоединение трихлоргермана к ацетилену, олефинам и их производным в отсутствие катализаторов	302
Г. В. Пигулевский и В. Г. Костенко. Абиенол, его получение и свойства	305
Г. А. Разуваев и А. И. Граевский. Об определении алюминийорганических соединений индикаторным методом	309
А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович и Л. С. Полак. О возможности получения полимерных материалов с полупроводниковыми свойствами на основе полиакрилонитрила	312
Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, М. Я. Хорлина и А. Н. Несмеянов. Присоединение бромистого водорода к 1,1,1,2-тетрахлорпропену-2 и 1,1,2-трихлорпропену-2 в присутствии перекиси бензоила	316
Н. И. Швердина, Л. В. Абрамова и К. А. Кочешков. Цинкорганические соединения класса Ag_2Zn и их диоксиды	320

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. Дерягин и Г. А. Батова. Исследования капиллярного осмоса в газах	323
К. С. Краснов. Расчет энергии молекул галогенидов щелочноземельных металлов на основе ионной модели	326
А. В. Сандулова и Хе Юй-лян. Диффузия и растворимость тантала в германии	329
Г. Л. Старобинец и В. Ф. Тикавый. Диэлектрические свойства сетчатых каучукоподобных высокополимеров, набухших в бинарных смесях типа растворитель — нерастворитель	333
А. А. Трапезников и К. В. Зотова. Возникновение тиксотропной структуры в растворе аэрозоля ОТ с сахарозой и в образованных из него двухсторонних пленках и влияние этой структуры на устойчивость пен	337
В. А. Шушунов и Ю. А. Шляпников. Кинетика кислотного разложения аралкильных гидроперекисей	341

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. Л. Бегларян и Н. Х. Абрикосов. Исследование системы $Bi_2Se_3 - Bi_2S_3$	345
О. П. Мчедлов-Петросян и В. И. Бабушкин. Об использовании кристаллохимических данных для термодинамического анализа процессов гидротермального синтеза гидросиликатов кальция	348

ГЕОЛОГИЯ

В. И. Аверьянов. Некоторые данные по стратиграфии эйфельских отложений Татари и смежных территорий на основании изучения фауны остракод	352
Е. Н. Ананова. Кашпировская и крекинговая плиоценовые флоры	355
П. А. Карпов, А. И. Ляшенко, М. А. Нечаева и В. И. Шевченко. Брахиоподы уральского типа в девонских отложениях Сталинградской области	359
Е. Ф. Кутузкина. Материалы к сарматской флоре Армавира	362
Н. Н. Лапина и М. К. Трошина. Карбон севера Большеземельской тундры	366
Э. А. Левен. Пермские отложения Центрального Памира	369
Г. А. Масляев. Новые данные о возрасте ливинских озерных отложений	372
К. Г. Самышкина. Биомические условия бассейнов Дагестана в нижнемеловую эпоху	375
Д. П. Шаловников. Особенности минерального состава таврической свиты Крыма	379

ГЕОХИМИЯ

Д. С. Коржинский. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий	383
И. Н. Семашева. О процессах образования каолиновых глин на примере Ангреноского буроугольного месторождения	387

ГИСТОЛОГИЯ	Стр.
Л. В. Ахабадзе. Распределение дезоксирибонуклеиновой кислоты при заживлении поврежденного миокарда у крыс	391
В. М. Складнева. Иннервация хрящевых пластинок бронхов у собаки	395
ГЕНЕТИКА	
Ю. Я. Керкис, Г. М. Роничевская и Ю. М. Рукавишников. О цитогенетическом действии малых доз ионизирующей радиации у млекопитающих	397
БИОФИЗИКА	
Ф. Л. Лейтес. Влияние альфа-излучения на пролиферативную функцию эпидермиса	400
Е. А. Лялин. Метаморфогенная активность тиреоидной ткани облученных животных	404
БИОХИМИЯ	
О. А. Вировец и А. Г. Пасынский. Действие ионизирующих излучений на окислительные процессы в листьях чая и табака	407
ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ	
А. К. Федоров. Разная реакция на световые условия как одно из различий яровых растений, двуручек и озимых. О реакции растений на световые условия как одной из причин, обуславливающих у них разную продолжительность вегетационного периода	411
ЗООЛОГИЯ	
Г. Я. Бей-Биенко. Новые саранчевые (Acridoidea) из Северного Китая и их зоогеографическое значение	414
С. А. Милейковский. Размножение и личиночное развитие полихеты <i>Narctothoe imbricata</i> L. в Баренцевом и других морях	418
Г. Е. Шульман. Об извращении обычной зависимости между возрастом и жирностью азовской хамсы	422
ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ	
И. М. Медведева. Слезно-носовой проток и его связь с покровными костями lacrymale и septomaxillare у <i>Ranodon sibiricus</i>	425
ЭМБРИОЛОГИЯ	
Н. А. Вахрамеева и А. А. Нейфах. Сравнение изменений радио- и термочувствительности в процессе дробления яиц вьюна (<i>Misgurnus fossilis</i>)	429
CONTENTS	
MATHEMATICS	Pages
A. M. Vasil'ev. Complete geodetic submanifolds of homogeneous spaces	223
I. Ts. Gokhberg and M. G. Krein. Completely continuous operators with a spectrum concentrated in zero	227
G. M. Zhislin. A characteristic of the spectrum of Schrödinger's operator for molecular type of system	231
N. M. Korobov. Approximate solution of integral equations	235
I. S. Kukles. Three discrimination problems	239
O. V. Sarmanov and V. K. Zakharov. Spectra of enlarged stochastic matrices	243
V. B. Uvarov. Some cases where the characteristic functions of an equation are restored from spectral function	246
I. A. Shvedov. Projection spectra and the completeness of topological spaces	250
Chao Chen. The solution of the generalized Riemann—Hilbert's problem by means of expansion into series	253
FLUID MECHANICS	
E. I. Andriankin and V. P. Koriavov. Shock wave in a plastic medium of variable density	257
A. N. Dremin and G. A. Adadurov. Adiabatic shock curve for marble	261
ASTRONOMY	
E. R. Mustel'. The main source of solar corpuscular streams	265
	219

Iu. V. Goriunov, N. V. Pertsov, E. D. Shchukin and P. A. Rehbinder. The structural and mechanical properties of single tin crystals as affected by a strongly adsorption-active medium	269
O. I. Zavialov. Dispersion relations and the perturbation theory	273
E. S. Kovalenko. Gypotropic elliptical wave guide	276
V. I. Skobelkin. On the magnetic flux function in a three-dimensional field	280
K. A. Osipov. The structure and energy of grain boundaries in metals	284

TECHNICAL PHYSICS

L. V. Kirenskii, M. K. Savchenko and I. F. Degtiarev. On industrial magnetization of ferromagnetics	288
---	-----

ELECTRICAL ENGINEERING

M. I. Romanov. Analytical test for aperiodicity in linear systems	291
---	-----

CHEMISTRY

L. M. Gindin, P. I. Bobikov and A. M. Rosen. Some physico-chemical features of exchange extraction	295
Gilm Kamai and B. D. Chernokal'skii. Thermal decomposition of organic compounds of pentavalent arsenic	299
A. D. Petrov, V. F. Mironov and N. G. Dzhurinskaia. Addition of trichlorogermene to acetylene, olefines and their derivatives in the presence of catalysts	302
G. V. Pigulevskii and V. G. Kostenko. Abienol, its production and properties	305
G. A. Razuvaev and A. I. Graevskii. Determination of organoaluminium compounds by the indicator method	309
A. V. Topchiev, M. A. Geiderikh, B. E. Davydov, V. A. Kargin, B. A. Krenzel', I. M. Kustanovich and L. S. Polak. On the possibility of producing a polymeric material with semi-conductor properties from polyacrylnitril	312
R. Kh. Freidlina, V. N. Kost, M. Ja. Khorlina and A. N. Nesmejanov. Addition of hydrogen bromide to 1,1,1,2-tetrachloropropen-2 and 1,1,2-trichloropropen-2 in the presense of benzoyl peroxide	316
N. I. Sheverdina, L. V. Abramova and K. A. Kocheshkov. Organozinc compounds of the Ar_2Zn class and their dioxanates	320

PHYSICAL CHEMISTRY

B. V. Deriagin and G. A. Batova. Studies of capillary osmosis in gases	323
K. S. Krasnov. Calculation of the energy of molecules in the halogenides of alkali-earth metals on the basis of the ion model	326
A. V. Sandulova and Khe lui-lan. Diffusion and solubility of tantalum in germanium	329
G. L. Starobinets and V. F. Tikavyi. Dielectric properties of reticulate rubberlike high polymeres swollen in binary solvent-nonsolvent mixtures	333
A. A. Trapeznikov and K. V. Zotova. The appearance of thixotropic structure in an OT aerosol-sucrose solution and in two-sided films formed from it, and the effect of this structure on the stability of foams	337
V. A. Shushunov and Iu. A. Shliapnikov. The kinetics of the acid decomposition of aralkyl hydroperoxides	341

CHEMICAL TECHNOLOGY

M. L. Begliarian and N. Kh. Abrikosov. An investigation of the $Bi_2Se_3 - Bi_2S_3$ system	345
O. P. Mchedlov-Petrosian and V. I. Babushkin. Use of crystallochemical data for a thermodynamic analysis of the processes involved in the hydrothermal synthesis of calcium hydrosilicates	348

GEOLOGY

V. I. Averianov. Some data on the stratigraphy of eifelian deposits of Tataria and adjoining territories, obtained from Ostracod studies	352
E. N. Ananova. The kashpirov and cracking pliocene floras	355
P. A. Karpov, A. I. Liashenko, M. A. Nechaeva and V. I. Shevchenko. Brachiopods of uralian type in devonian deposits of the Stalingrad region	359
E. F. Kutuzkina. Some data on the sarmatian flora of Armavir	362
N. N. Lapina and M. K. Troshina. The carboniferous of the North of the Bolshozemelskaya tundra	366
E. A. Leven. Permian deposits of the Central Pamirs	369
G. A. Masliaev. New data on the age of likhvin lacustrine deposits	372

K. G. Samyshkina. Bionomic conditions in the basins of Daghestan in the lower cretaceous	375
D. P. Shaposhnikov. The peculiar traits of mineralogical composition of the Taurian series of the Crimea	379

GEOCHEMISTRY

D. S. Korzhinskii. Acid-basic interaction of components in silicate melts and the direction of the cotectic lines	383
I. N. Semasheva. On the processes of formation of kaolin clays, as exemplified by the Angren brown coal deposit	387

HISTOLOGY

A. V. Akhabadze. Distribution of desoxyribonucleic acid in the course of healing of injured myocardium in rats	391
V. M. Skliadneva. Innervation of bronchial chondral plates in the dog	395

GENETICS

Iu. J. Kerkis, G. M. Ronichevskaya and Iu. M. Rukavishnikov. On the cytogenetic effect of small doses of ionizing radiation in mammals	397
--	-----

BIOPHYSICS

F. L. Leites. The influence of α -radiation on the proliferative function of the epidermis	400
E. A. Lialin. The metamorphogenic activity of thyroid tissue in animals subjected to irradiation	404

BIOCHEMISTRY

O. A. Virovets and A. G. Pasynskii. The effect of ionizing radiations on oxidation processes in leaves of the tea and tobacco plant	407
---	-----

PLANT PHYSIOLOGY

A. K. Fedorov. Different responses to light conditions, as one of the distinctions of spring plants, plants endowed with both spring and winter habit, and winter plants. On the response of plants to light conditions, as one of the causes responsible for the different length of their vegetation periods	411
--	-----

ZOOLOGY

G. J. Bey-Bienko. Some new Acridoidea from North China, and their zoogeographical importance.	414
S. A. Mileikovskii. On breeding and larval development of Harmothoe imbricata L. in the Barents Sea and other seas	418
G. E. Shul'man. On the distortion of the usual relation between age and fatness in Azov Sea anchovy	422

EVOLUTIONAL MORPHOLOGY

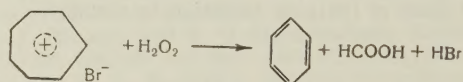
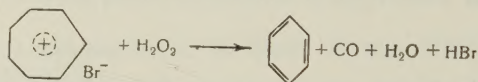
I. M. Medvedeva. The lacrimonasal duct and its connection with the covering bones lacrymale and septomaxillare in Ranodon sibiricus	425
---	-----

EMBRYOLOGY

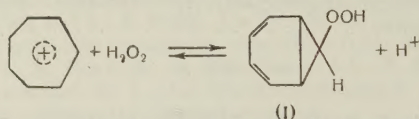
N. A. Vakhrameeva and A. A. Neifach. A comparative study of the variation in radio- and thermo-sensitivity, observed in the process of egg segmentation in Migurus fossilis L.	429
--	-----

ПОПРАВКА

В статье М. Е. Вольпина и Д. Н. Курсанова «Действие перекиси водорода на соли тропилия. Новая реакция сужения семичленного цикла», напечатанной в ДАН, т. 126, № 4 (1959), формулы на стр. 780 следует читать:



Формулу (1) на стр. 781 следует читать:



А. М. ВАСИЛЬЕВ

О ВПОЛНЕ ГЕОДЕЗИЧЕСКИХ ПОДМНОГООБРАЗИЯХ ОДНОРОДНЫХ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 22 V 1959)

1. Подгруппа g группы Ли G называется оснащенной ⁽¹⁾, если:
1) она не содержит нетривиального нормального делителя группы G и
2) в алгебре Ли \hat{G} группы G выделено подпространство H , инвариантное относительно соответствующей g подгруппы g^* присоединенной к G группы G^* , причем $H + \hat{g} = \hat{G}$, $H \cap \hat{g} = 0$, где \hat{g} — подалгебра, отвечающая подгруппе g .

Пусть оснащенная подгруппа g есть прямое произведение двух изоморфных подгрупп g_1 и g_2 . Фиксируем некоторый изоморфизм групп g_1 и g_2 , и пусть g_0 — подгруппа, элементы которой — всевозможные попарные произведения соответствующих элементов групп g_1 и g_2 . Можно указать ∞^1 различных оснащений группы g_0 . Действительно, инвариантные формы ω^a , ω^i , $\bar{\omega}^i$ группы G можно выбрать таким образом, чтобы подалгебра \hat{g}_1 , подалгебра \hat{g}_2 , оснащающее пространство H и подалгебра \hat{g}_0 определялись, соответственно, системами уравнений: $\omega^a = 0$, $\bar{\omega}^i = 0$; $\omega^a = 0$, $\omega^i = 0$; $\omega^i = 0$, $\bar{\omega}^i = 0$; $\omega^a = 0$, $\omega^i = \bar{\omega}^i$. Тогда внешние дифференциалы форм ω^i , $\bar{\omega}^i$ не будут содержать членов с произведениями $[\omega^k \bar{\omega}^l]$, $[\omega^k \omega^a]$, $[\bar{\omega}^k \omega^a]$ (см. ⁽¹⁾) откуда следует, что всякое пространство H_0 , определяемое уравнениями

$$\bar{\theta} \bar{\omega}^i + \theta \omega^i = 0 \quad (\theta = \text{const}, \theta + \bar{\theta} = 1) \quad (1)$$

инвариантно относительно подгруппы g_0^* присоединенной группы и, следовательно, оснащает подгруппу g_0 . Обобщая это построение, приходим к следующему результату.

Пусть g — оснащенная подгруппа группы G — разложена в прямое произведение ряда множителей. Разобьем их на q классов так, чтобы множители одного класса были изоморфны, и пусть i -й класс содержит p_i множителей. Задавая согласованные изоморфизмы между множителями одного класса, получим подгруппу g_0 , изоморфную прямому произведению q множителей (по одному представителю из класса). Для g_0 можно указать семейство оснащений, зависящее от $\Sigma(p_i - 1)$ параметров.

2. Известно ^(1,2), что всякое оснащение подгруппы g_0 определяет в однородном пространстве G/g_0 инвариантную аффинную связность без кручения. Подалгебра \hat{g}^* алгебры \hat{G} , разлагающаяся в прямую сумму подпространств $(\hat{g}' \cap H)$ и $(\hat{g}' \cap \hat{g}_0)$, определяет в пространстве G/g_0 транзитивное подмногообразие, вполне геодезическое в смысле связности, соответствующей H (ср. ⁽³⁾, п. 1). Будем говорить в этом случае, что группа g' нормальна к g_0 в оснащении H .

3. В работе ⁽³⁾ подгруппой типа ρ названа подгруппа полной ортогональной группы $O(n)$, изоморфная прямому произведению групп $O(n_i)$ и

представленная как множество преобразований евклидова векторного пространства $P(n)$, оставляющих на месте систему вполне ортогональных друг другу пространств $P(n_i)$, а также все векторы подпространства $P(n_0)$ ($n_0 = n - \sum n_i$).

Пусть группа G есть прямое произведение групп $O(N_\xi)$. Представим ее как подгруппу типа ρ группы $O(N)$, $N = \sum N_\xi$. Пусть $g \subset G$ также является подгруппой типа ρ группы $O(N)$. Подгруппу g_0 группы g определим, задавая изоморфизмы между некоторыми парами прямых множителей группы g . При этом требуем, чтобы множители, составляющие пару, были подгруппами различных групп $O(N_\xi)$, $O(N_\eta)$ и чтобы никакой множитель не входил в две различные пары. Будем называть два множителя, образующих такую пару, а также определяющие их подпространства, сопряженными. Подпространства, определяющие группу g (и g_0), будем обозначать через P_{u_ξ} , если они не имеют себе сопряженных, и через Q_{v_ξ} в противном случае ($P_{u_\xi}, Q_{v_\xi} \subset P(N_\xi)$). Каждая сопряженная пара Q_{v_ξ}, Q_{v_η} определяет параметр оснащения $\theta_{v_\xi v_\eta}^{v_\eta}$ группы g_0 в смысле уравнений (1), связывающих на оснащающем пространстве H инвариантные формы прямых множителей пары. При этом $\bar{\theta}_{v_\xi v_\eta}^{v_\eta} = 1 - \theta_{v_\xi v_\eta}^{v_\eta} = \theta_{v_\eta v_\xi}^{v_\xi}$. Связности в G/g_0 , для которых некоторые из параметров θ равны 0 (или 1), обладают рядом особенностей, которые будут рассмотрены в другом сообщении. В настоящей работе изучаются условия нормальности подгруппы g' , имеющей то же строение, что и g_0 , к группе g_0 в оснащении, для которого все $\theta \neq 0, 1$. Подпространства, определяющие g' , будем обозначать через $P'_{u'_\xi}, Q'_{v'_\xi}$.

Как в случае подгрупп типа ρ ⁽³⁾, пересечение $g'_0 = g_0 \cap g'$ изоморфно прямому произведению подгрупп g_λ , независимо друг от друга действующих в подпространствах P_λ размерностей $n_\lambda m_\lambda$. Через P_0 обозначим подпространство (размерности N_0) всех векторов, инвариантных относительно g'_0 . В каждом P_λ можно найти два ортонормированных базиса $M_{i_\lambda a_{\xi\lambda}}, N_{i_\lambda a_{\xi\lambda}}$, в которых каждое преобразование группы g_λ имеет один и тот же вид

$${}^i x^{i_\lambda a_{\xi\lambda}} = A_{k_\lambda}^{i_\lambda} x^{k_\lambda a_{\xi\lambda}} \quad (i_\lambda = 1, \dots, n_\lambda; a_{\xi\lambda} = 1, \dots, m_\lambda),$$

причем каждый вектор первого базиса принадлежит одному из P_{u_ξ}, Q_{v_ξ} , а второго — одному из $P'_{u'_\xi}, Q'_{v'_\xi}$. Матрицы $A_{k_\lambda}^{i_\lambda}$ пробегают простейшее вещественное представление одной из групп $O(n_\lambda), U(n_\lambda/2), Sp(n_\lambda/2)$.

Обозначим через $P_{\xi\lambda}, P_{\xi 0}, P_{u_{\xi\lambda}}, P_{u_{\xi 0}}, P'_{u'_{\xi\lambda}}, P'_{u'_{\xi 0}}, Q_{v_{\xi\lambda}}, Q_{v_{\xi 0}}, Q'_{v'_{\xi\lambda}}, Q'_{v'_{\xi 0}}$ соответственно подпространства $P(N_\xi) \cap P_\lambda, P(N_\xi) \cap P_0, P_{u_\xi} \cap P_\lambda, P_{u_\xi} \cap P_0, P'_{u'_\xi} \cap P_\lambda, \dots, Q'_{v'_\xi} \cap P_0$. Эти подпространства определяют в группах $O(n_\lambda m_\lambda), O(N_0)$ подгруппы типа ρ : $G_\lambda = G \cap O(n_\lambda m_\lambda), G_0 = G \cap O(N_0)$ и подгруппы того же строения, что и g_0, g' : $g_{0\lambda} = g_0 \cap O(n_\lambda m_\lambda), g'_\lambda = g' \cap O(n_\lambda m_\lambda), g_{00} = g_0 \cap O(N_0), g'_{00} = g' \cap O(N_0)$.

Чтобы g' было нормально к g_0 в группе G , необходимо, чтобы g'_λ всегда было нормально к $g_{0\lambda}$ в G_λ , а g'_{00} к g_0 в G_0 .

4. Ниже перечислены условия нормальности g'_{00} к g_{00} в G_0 . Для всяких $P_{u_{\xi 0}}$ и $P'_{u'_{\xi 0}}$ (размерности $n_{u'}$) в $P'_{u'_{\xi 0}}$ имеется $(n_{u'} - 1)$ -мерное подпространство, вполне ортогональное к $P_{u_{\xi 0}}$. Пары подпространств

$(P_{u_{\xi_0}}, Q'_{v_{\xi_0}}), (P'_{u'_{0\xi}}, Q_{v_{\xi_0}})$ находятся в таком же расположении. Пары $(Q_{v_{\xi_0}}, Q'_{v'_{\xi_0}})$ и пары сопряженных им подпространств $(Q_{v_{\eta_0}}, Q'_{v'_{\eta_0}})$ либо находятся в таком же расположении (всегда при $\eta \neq \xi$), либо стационарные подпространства (см. (4), п. 6) пары $(Q_{v_{\xi_0}}, Q'_{v'_{\xi_0}})$ соответствуют стационарным подпространствам пары сопряженных $(Q_{v_{\eta_0}}, Q'_{v'_{\eta_0}})$.

В последнем случае:

1) Либо $Q'_{v'_{\xi_0}}$ (размерности $n_{v'}$) имеет $(n_{v'} - 2)$ -мерное подпространство, вполне ортогональное к $Q_{v_{\xi_0}}$, то же верно для пары сопряженных. Значит, отличными от 90° могут быть лишь два стационарных угла γ_1, γ_2 одной пары и δ_1, δ_2 другой. Они связаны условием

$$\theta_{v_\eta}^{v_\xi} \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 + \theta_{v_\xi}^{v_\eta} \cos \delta_1 \cos \delta_2 = 0.$$

2) Либо для стационарных углов γ_i одной пары и соответствующих им δ_i пары сопряженных отношения $\cos \gamma_i / \cos \delta_i$ равны между собой и равны $\pm (\theta_{v_\xi}^{v_\eta} / \theta_{v_\eta}^{v_\xi})^{1/2}$.

5. В случае нормальности g'_λ к g_{λ_0} не может быть g_λ типа $\text{Sp}(n_\lambda/2)$. Если она имеет тип $U(n_\lambda/2)$, подпространства $P_{u_{\xi\lambda}}, P'_{u'_{\xi\lambda}}$ отсутствуют. Имеется ровно два подпространства $P_{\xi\lambda}$, все $Q_{v_{\xi\lambda}}, Q'_{v'_{\xi\lambda}}$ имеют размерность n_λ .

При $g_\lambda = O(n_\lambda)$ нормальность возможна, когда все $P_{u_{\xi\lambda}}, P'_{u'_{\xi\lambda}}$ имеют размерность n_λ , а $Q_{v_{\xi\lambda}}, Q'_{v'_{\xi\lambda}}$ размерность n_λ или $2n_\lambda$. Очевидно, каждое $P_{u_{\xi\lambda}}, Q_{v_{\xi\lambda}}$ натянуто на векторы $M_{i_\lambda a_{\xi\lambda}}$, где либо $a_{\xi\lambda} = \text{const}$, либо $a_{\xi\lambda}$ принимает два значения. Иначе говоря, каждому индексу $u_{\xi\lambda}, v_{\xi\lambda}$ ставится в соответствие либо один индекс $a_{\xi\lambda}$ (будем его обозначать $u_{\xi\lambda}$ или $v_{\xi\lambda}$), либо два индекса, которые будем обозначать $v_{\xi\lambda(1)}, v_{\xi\lambda(2)}$. Аналогично заменим обозначения векторов $N_{i_\lambda a_{\xi\lambda}}$. Переход от одного базиса к другому осуществляется по формулам

$$N_{i_\lambda a'_{\xi\lambda}} = A_{a_{\xi\lambda}}^{a'_{\xi\lambda}} M_{i_\lambda a_{\xi\lambda}}$$

(см. (3)). Для нормальности g'_λ к g_{λ_0} должны выполняться следующие условия на матрицу перехода. При фиксированном $u'_{\xi\lambda}$, все величины $(A_{v_{\xi\lambda}}^{u_{\xi\lambda}})^2, Q_{v_{\xi\lambda}}^{v_{\xi\lambda}} (A_{u_{\xi\lambda}}^{v_{\xi\lambda}})^2$ равны между собой ($v_{\xi\lambda}$ — индекс подпространства, сопряженного с $Q_{v_{\xi\lambda}}$). При фиксированном $v'_{\xi\lambda}$, если индекс сопряженного пространства есть $v'_{\eta\lambda}$, равны между собой все величины

$$(A_{v_{\xi\lambda}}^{u_{\xi\lambda}})^2, Q_{v_\eta}^{v_\xi} (A_{v_{\xi\lambda}}^{v_{\eta\lambda}})^2 + Q_{v_\xi}^{v_\eta} (A_{v_{\eta\lambda}}^{v_{\xi\lambda}})^2, \theta_{v_\xi}^{v_\eta} (A_{v_{\xi\lambda}}^{v_{\xi\lambda}})^2, \theta_{v_\xi}^{v_\eta} (A_{v_{\eta\lambda}}^{v_{\eta\lambda}})^2.$$

Здесь $(v_{\xi\lambda}, v_{\eta\lambda}), (v_{\xi\lambda}, v_{\zeta\lambda})$, где $\xi \neq \eta$, $(v_{\zeta\lambda}, v_{\eta\lambda})$, где $\xi \neq \zeta$, — индексы сопряженных пространств. Кроме того, если размерности $Q_{v_{\xi\lambda}}, Q_{v_{\eta\lambda}}$ равны $2n_\lambda$, то должны выполняться равенства

$$\theta_{v_\eta}^{v_\xi} A_{v_{\xi\lambda}}^{v_{\xi\lambda(1)}} A_{v_{\xi\lambda}}^{v_{\xi\lambda(2)}} + \theta_{v_\xi}^{v_\eta} A_{v_{\eta\lambda}}^{v_{\eta\lambda(1)}} A_{v_{\eta\lambda}}^{v_{\eta\lambda(2)}} = 0.$$

Размерности $2n_\lambda$ могут встретиться лишь при выполнении тех же условий, при которых возможен случай $g_\lambda = U(n_\lambda/2)$.

При $g_\lambda = U(n_\lambda/2)$ матрица перехода от одного базиса к другому удовлетворяет условиям, очень похожим на перечисленные в случае $g_\lambda = O(n_\lambda)$.

6. Всякое пространство P_{u_ξ} натянуто на несколько пространств $P_{u_{\xi\lambda}}$ и на $P_{u_{\xi 0}}$, всякое Q_{v_ξ} — на $Q_{v_{\xi\lambda}}$, $Q_{v_{\xi 0}}$, всякое $P'_{u'_\xi}$ — на $P'_{u'_{\xi\lambda}}$, $P'_{u'_{\xi 0}}$, $Q'_{v'_\xi}$ — на $Q'_{v'_{\xi\lambda}}$, $Q'_{v'_{\xi 0}}$. При этом для заданных P_{u_ξ} , $P'_{u'_\xi}$ только одна среди пар $(P_{u_{\xi\lambda}}, P'_{u'_{\xi\lambda}})$, $(P_{u_{\xi 0}}, P'_{u'_{\xi 0}})$ может не быть вполне ортогональной. То же верно для любых двух заданных P_{u_ξ} , $Q'_{v'_\xi}$, для Q_{v_ξ} , $P'_{u'_{\xi\lambda}}$, а также для Q_{v_ξ} , $Q'_{v'_\xi}$, сопряженные которым лежат в различных подпространствах $P(N_\eta)$, $P(N_\zeta)$.

Для двух подпространств Q_{v_ξ} , $Q'_{v'_\xi}$ и их сопряженных Q_{v_η} , $Q'_{v'_\eta}$ возможны следующие расположения.

1) Как среди пар $(Q_{v_{\xi\lambda}}, Q'_{v'_{\xi\lambda}})$, $(Q_{v_{\xi 0}}, Q'_{v'_{\xi 0}})$, так и среди пар $(Q_{v_{\eta\lambda}}, Q'_{v'_{\eta\lambda}})$, $(Q_{v_{\eta 0}}, Q'_{v'_{\eta 0}})$ имеется только по одной не вполне ортогональной.

2) Среди перечисленных пар не вполне ортогональны лишь две пары $(Q_{v_{\xi\lambda}}, Q'_{v'_{\xi\lambda}})$, $(Q_{v_{\xi\mu}}, Q'_{v'_{\xi\mu}})$ и две пары $(Q_{v_{\eta\lambda}}, Q'_{v'_{\eta\lambda}})$, $(Q_{v_{\eta\mu}}, Q'_{v'_{\eta\mu}})$. Имеет место соотношение

$$\theta_{v_\eta}^{v_\xi} A_{v_{\xi\lambda}}^{v_{\xi\lambda}} A_{v_{\xi\mu}}^{v_{\xi\mu}} + Q_{v_\xi}^{v_\eta} A_{v_{\eta\lambda}}^{v_{\eta\lambda}} A_{v_{\eta\mu}}^{v_{\eta\mu}} = 0.$$

3) Не вполне ортогональны лишь две пары $(Q_{v_{\xi\lambda}}, Q'_{v'_{\xi\lambda}})$, $(Q_{v_{\xi 0}}, Q'_{v'_{\xi 0}})$ и две пары $(Q_{v_{\eta\lambda}}, Q'_{v'_{\eta\lambda}})$, $(Q_{v_{\eta 0}}, Q'_{v'_{\eta 0}})$. Пары, принадлежащие P_0 , имеют лишь по одному одномерному стационарному подпространству, стационарные углы которых γ и δ отличны от 90° . Эти стационарные подпространства соответствуют друг другу и выполняется соотношение

$$\theta_{v_\eta}^{v_\xi} A_{v_{\xi\lambda}}^{v_{\xi\lambda}} \cos \gamma + \theta_{v_\xi}^{v_\eta} A_{v_{\eta\lambda}}^{v_{\eta\lambda}} \cos \delta = 0.$$

4) Пары $(Q_{v_{\xi 0}}, Q'_{v'_{\xi 0}})$ и $(Q_{v_{\eta 0}}, Q'_{v'_{\eta 0}})$ находятся в расположении 2) п. 4.

Все отношения $A_{v_{\xi\lambda}}^{v_{\xi\lambda}} / A_{v_{\eta\lambda}}^{v_{\eta\lambda}}$ равны между собой при всех λ и равны всем $\cos \gamma_i / \cos \delta_i$ (см. п. 4).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Васильев, Изв. Высш. учебн. зав., Математика, № 2 (1959).
² П. К. Рашевский, ДАН, 80, № 2, 169 (1951). ³ А. М. Васильев, Изв. Высш. учебн. зав., Математика, № 2, 17 (1958). ⁴ А. М. Васильев, ДАН, 121, № 1, 18 (1958).

И. Ц. ГОХБЕРГ и М. Г. КРЕЙН

О ВПОЛНЕ НЕПРЕРЫВНЫХ ОПЕРАТОРАХ СО СПЕКТРОМ, СОСРЕДОТОЧЕННЫМ В НУЛЕ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 18 V 1959)

1. В дальнейшем \mathfrak{S}_p ($0 < p < \infty$) будет обозначать совокупность всех линейных ограниченных операторов A , действующих в сепарабельном гильбертовом пространстве \mathfrak{H} и обладающих свойством $N_p(A) = [\text{Sp}(A^*A)^{p/2}]^{1/p} < \infty$. Как показали Нейман и Шаттен⁽¹⁾, \mathfrak{S}_p ($1 \leq p < \infty$) является банаховым пространством с нормой $\|A\|_p = N_p(A)$.

Очевидно, что вместе с оператором A классу \mathfrak{S}_p всегда принадлежит его сопряженный A^* , а значит, при $p \geq 1$ и его эрмитовы компоненты $A_H = (A + A^*)/2$ и $A_J = (A - A^*)/2i$.

После принятых обозначений естественно обозначить через \mathfrak{S}_∞ множество всех линейных вполне непрерывных операторов, действующих в \mathfrak{H} , через $\|A\|_\infty$ — обычную норму оператора $A \in \mathfrak{S}_\infty$ ($\|A\|_\infty = \max(\|Af\|/\|f\|)$).

Пространство \mathfrak{S}_2 , очевидно, является множеством всех операторов гильберта — Шмидта, а \mathfrak{S}_1 — множеством всех линейных ограниченных операторов A с абсолютно сходящимся следом (т. е. $A \in \mathfrak{S}_1$, если ряд (Af_j, f_j) сходится для любого ортонормированного базиса $\{f_j\}$ пространства \mathfrak{H}).

2. Оператор-функцию $P(t)$ ($0 \leq t \leq 1$, $P(0) = 0$, $P(1) = I$), значения которой являются ортогональными проекторами, будем называть спектральной оператор-функцией, если она не убывает и непрерывна слева.

Пусть $P(t)$ ($0 \leq t \leq 1$) — спектральная оператор-функция, а H и A — некоторые линейные ограниченные операторы. Условимся писать

$$A = 2i \int_0^1 P(t) H dP(t) \quad (1)$$

говорить, что интеграл (1) сходится в \mathfrak{S}_p , если

$$\left\| A - 2i \sum_{j=1}^n P(\tau_j) H (P(t_j) - P(t_{j-1})) \right\|_p \rightarrow 0$$

при $0 = t_0 \leq \tau_1 \leq t_1 \leq \dots \leq t_{n-1} \leq \tau_n \leq t_n = 1$ и $\max_k (t_k - t_{k-1}) \rightarrow 0$.

Впервые интеграл вида (1) ввел и рассмотрел М. С. Бродский⁽²⁾. Он показал сходимость интеграла (1) в \mathfrak{S}_∞ при условии непрерывности $P(t)$ принадлежности H классу \mathfrak{S}_1 .

Теорема 1. Пусть оператор $H \in \mathfrak{S}_2$ и $P(t)$ ($0 \leq t \leq 1$) — непрерывная спектральная оператор-функция. Тогда интеграл (1) сходится в \mathfrak{S}_2 .

Доказательство теоремы основывается на следующих двух замечаниях.

1°. Если ортогональные проекторы P_j ($j = 1, 2, \dots, n$) попарно ортогональны друг к другу, $\sum P_j = I$ и оператор $H \in \mathfrak{S}_2$, то $\|H\|_2^2 = \sum_{k,j} \|P_k H P_j\|_2^2$.

2°. Если ортогональные проекторы Q_j ($j = 1, 2, \dots, r$) попарно ортогональны, а

$$P_1 = Q_1 + \dots + Q_{l_1}, \quad P_2 = Q_{l_1+1} + \dots + Q_{l_2}, \quad \dots, \quad P_n = Q_{l_{n-1}+1} + \dots + Q_r,$$

то

$$\begin{aligned} & \left\| \sum_{1 \leq j \leq k \leq r} Q_j H Q_k - \sum_{1 \leq j \leq k \leq n} P_j H P_k \right\|_2^2 = \\ &= \sum_{1 \leq j \leq k \leq n} \|P_j H P_k\|_2^2 - \sum_{1 \leq j \leq k \leq r} \|Q_j H Q_k\|_2^2 \leq \sum_{k=1}^n \|P_k H P_k\|_2^2. \end{aligned}$$

3. Линейный вполне непрерывный оператор A назовем вольтерровым оператором, если у него отсутствуют собственные числа, отличные от нуля.

Теорема 2. Пусть $P(t)$ ($0 \leq t \leq 1$) — непрерывная спектральная оператор-функция, H — самосопряженный оператор из \mathfrak{S}_2 . Тогда оператор A , определенный равенством (1), обладает следующими свойствами:

- 1) оператор $A \in \mathfrak{S}_2$;
- 2) оператор A является вольтерровым;
- 3) мнимая эрмитова компонента оператора A совпадает с H : $A_J = H$;
- 4) все подпространства $P(t)\mathfrak{H}$ ($0 \leq t \leq 1$) инвариантны относительно A , т. е. $P(t)AP(t) = AP(t)$ ($0 \leq t \leq 1$);
- 5) оператор A является единственным линейным ограниченным оператором, обладающим свойствами 3) и 4).

Отправляясь от теоремы И. Неймана и Н. Аронштейна⁽³⁾, Л. А. Сахнович⁽⁴⁾ показал, что для каждого линейного вполне непрерывного оператора T можно построить спектральную оператор-функцию $P(t)$, для которой $P(t)TP(t) = TP(t)$ ($0 \leq t \leq 1$) и проекторы $P(t+0) - P(t)$ не более чем одномерны.

После этого нетрудно показать, что для каждого вольтеррова оператора A найдется его несущественное расширение \tilde{A} и непрерывная спектральная оператор-функция $\tilde{P}(t)$ ($0 \leq t \leq 1$), обладающая свойством $\tilde{P}(t)\tilde{A}\tilde{P}(t) = \tilde{A}\tilde{P}(t)$ ($0 \leq t \leq 1$). Поясним, что расширение \tilde{T} оператора T с выходом в некоторое гильбертово пространство $\tilde{\mathfrak{H}} (\supset \mathfrak{H})$ называется несущественным расширением, если $\tilde{T}\varphi = 0$ для $\varphi \in \tilde{\mathfrak{H}} \ominus \mathfrak{H}$. Таким образом, имеет место:

Теорема 3. Всякий вольтерров оператор A с компонентой $A_J \in \mathfrak{S}_2$ после несущественного расширения представим в виде интеграла (1) с $H = A_J$.

Отсюда, в частности, вытекает теорема Л. А. Сахновича^(4,5), гласящая, что у такого оператора и компонента $A_R \in \mathfrak{S}_2$.

Так как всякий самосопряженный оператор $H \in \mathfrak{S}_2$ представим в виде $H = H_+ - H_-$, где H_{\pm} — неотрицательные операторы из \mathfrak{S}_2 , ортогональные друг к другу ($H_+H_- = 0$), то из теоремы 2 вытекает:

Следствие. Всякий вольтерров оператор A с $A_J \in \mathfrak{S}_2$ может быть представлен в виде разности двух вольтерровых диссипативных операторов, мнимые эрмитовы компоненты которых ортогональны друг к другу:

* Если спектральная оператор-функция не является непрерывной и $H \in \mathfrak{S}_2$, то необходимым и достаточным условием сходимости в \mathfrak{S}_2 интеграла (1) является условие

$$(P(t+0) - P(t))H(P(t+0) - P(t)) = 0 \quad (0 \leq t \leq 1).$$

Напомним, что ограниченный линейный оператор A называется диссипативным, если его эрмитова компонента $A_J \geq 0$.

4. В качестве следствия теоремы 3 легко получается следующее предложение М. С. Лившица ^(6,7).

Лемма. Пусть вольтерров оператор A имеет одномерную мнимую эрмитову компоненту A_J и $\|A_J\| = 1$. Тогда оператор A унитарно эквивалентен некоторому несущественному расширению оператора

$$\mathfrak{F}f = 2i \int_0^x f(s) ds \quad (f \in L_2(0, 1)).$$

Простым вычислением устанавливается, что

$$\|\mathfrak{F}_R\|_p = \frac{2}{\pi} \left(\sum_{i=-\infty}^{\infty} (2j-1)^{-p} \right)^{1/p},$$

$$\|\mathfrak{F}\|_p = \frac{4}{\pi} \left(\sum_{j=-\infty}^{\infty} (2j-1)^{-p} \right)^{1/p} \quad (1 < p < \infty).$$

Пусть A — вольтерров оператор с $A_J \in \mathfrak{S}_1$. Оператор A_J можно представить в виде $A_J = \sum_j \lambda_j(\cdot, e_j) e_j$, где e_j ($j = 1, 2, \dots$) составляют полную ортонормированную систему собственных векторов оператора A_J с ненулевыми собственными числами λ_j ($j = 1, 2, \dots$).

Обозначим через \tilde{A} несущественное расширение оператора A , представимое в виде интеграла (1). Тогда

$$\tilde{A} = \sum_j \lambda_j \int_0^1 P(t) H_j dP(t), \quad (2)$$

где $H_j = (\cdot, e_j) e_j$ — одномерные операторы. Таким образом,

$$\|A\|_p = \|\tilde{A}\|_p \leq \sum_j |\lambda_j| \cdot \left\| \int_0^1 P(t) H_n dP(t) \right\|_p = \left(\sum_j |\lambda_j| \right) \|\mathfrak{F}\|_p$$

аналогично

$$\|A_R\|_p \leq \left(\sum_j |\lambda_j| \right) \|\mathfrak{F}_R\|_p.$$

Мы пришли к следующей теореме:

Теорема 4. Пусть A — вольтерров оператор с $A_J \in \mathfrak{S}_1$. Тогда $A_R \in \mathfrak{S}_p$ при любом $p > 1$ и, более того,

$$\|A\|_p \leq \frac{4}{\pi} \left(\sum_{j=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2j-1)^p} \right)^{1/p} \text{Sp} |A_J| \quad (\text{Sp} |A| = \|A\|_1); \quad (3)$$

$$\left(\sum_{j=1}^{\infty} |\mu_j|^{-p} \right)^{1/p} \leq \frac{2}{\pi} \left(\sum_{j=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2j-1)^p} \right)^{1/p} \text{Sp} |A_J|, \quad (4)$$

где $\mu_j = \lambda_{jR}^{-1}$ ($j = 1, 2, \dots$) составляют полную систему характеристических чисел оператора A_R . Оценки (3) и (4) точные и достигаются, в частности, когда компонента A_J одномерна.

Устремив в (3) и (4) p к бесконечности, получим

$$\|A_R\|_{\infty} \leq \frac{2}{\pi} \text{Sp} |A_J|, \quad \|A\|_{\infty} \leq \frac{4}{\pi} \text{Sp} |A_J|.$$

5. Компоненте A_R вольтеррова оператора A с $A_J \in \mathfrak{S}_1$ сопоставим функцию

$$D(\lambda) = \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\lambda}{\mu_j}\right) e^{\frac{\lambda}{\mu_j}},$$

где μ_j ($j = 1, 2, \dots$) имеют тот же смысл, что и в (4).

Несколько дополняя рассуждения М. Г. Крейна из его статьи (8) можно установить предложение:

Если вольтерров оператор A диссипативен и $A_J \in \mathfrak{S}_1$, то при любом комплексном λ $|D(\lambda)| \leq \exp(\operatorname{Sp} |A_J| \cdot |\operatorname{Im} \lambda|)$.

Отсюда (см., например, (9), гл. V) вытекают в числе прочих следующие соотношения

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \sum_{|\mu_j| \leq r} \frac{1}{\mu_j} = 0; \quad (1)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{n_+(r)}{r} = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{n_-(r)}{r} = \frac{h}{\pi} \quad \left(h = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\ln |D(ir)|}{r} \right) *, \quad (2)$$

где $n_+(r)$ и $n_-(r)$ ($0 < r < \infty$) обозначают количество чисел μ_j , заключенных соответственно внутри интервалов $(0, r)$ и $(-r, 0)$.

Из результатов М. Г. Крейна (8, 10) следует также, что соотношения (5) и (6) справедливы и в том случае, когда A — вольтерров оператор с конечномерной компонентой A_J .

Возможно, что соотношения (5) и (6) справедливы для любого вольтеррова оператора A с $A_J \in \mathfrak{S}_1$, и тогда, в силу (4), в (6) обязательно $h \leq (1/\pi) \operatorname{Sp} |A_J|$.

Отметим, что из соотношений (6) для диссипативного вольтеррова оператора и следствия теоремы 2 вытекает, что для любого вольтеррова оператора A с $A_J \in \mathfrak{S}_1$, во всяком случае, $\limsup (n_{\pm}(r)/r) \leq (2/\pi) \operatorname{Sp} A_J$.

Одесский инженерно-строительный институт

Поступило
13 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. v. Neumann, R. Schatten, Ann. of Math., 49, 557 (1948). ² М. С. Бродский, ДАН, 126, № 6 (1959). ³ Н. Ароншайн, К. Т. Смит, Математика Сборн. пер., 2, 1 (1958). ⁴ Л. А. Сахнович, Изв. Высш. учебн. зав., Математика № 1 (8) (1959). ⁵ Л. А. Сахнович, Изв. Высш. учебн. зав., Математика (1959), в печати. ⁶ М. С. Лившиц, Матем. сборн., 19 (61), № 2 (1946). ⁷ М. С. Бродский, М. С. Лившиц, Усп. матем. наук, 13, в. 1 (1958). ⁸ М. Г. Крейн, Усп. матем. наук, 14, в. 3 (1959). ⁹ Б. Я. Левин, Распределение нулей целых функций 1956. ¹⁰ М. Г. Крейн, Изв. АН СССР, сер. матем., 11, 309 (1947).

* После того как статья была сдана в редакцию, М. Г. Крейн показал, что всегда $h = \operatorname{Sp} A_J$, т. е. для диссипативного вольтеррова оператора тип $D(\lambda)$ равен $\operatorname{Sp} A_J$.

Г. М. ЖИСЛИН

ХАРАКТЕРИСТИКА СПЕКТРА ОПЕРАТОРА ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ СИСТЕМ ТИПА МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 7 V 1959)

1. Рассмотрим нерелятивистский оператор Шредингера для системы из частиц *

$$H = - \sum_{i,j=1}^n \sum_{\gamma=0}^2 a_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_{3i-\gamma} \partial x_{3j-\gamma}} + \sum_{i,j=0,i < j}^n V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (1)$$

где $a_{ij} = a_0$ при $i \neq j$; $a_{ii} = a_i + a_0$; $a_i > 0$ — произвольные числа, $x_{3i-\gamma}$, $\gamma = 0, 1, 2$, $i = 1, \dots, n$, — переменные $3n$ -мерного евклидова пространства R_n ; $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = \{x_{3j-2}, x_{3j-1}, x_{3j}\}$, $j \geq 1$; $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $i, j \geq 1$; $V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = V_{ji}(\mathbf{r}_{ji})$ вещественные измеримые в R_n функции. Пусть \tilde{H} — самосопряженное расширение оператора H с области D_H **. Спектр оператора \tilde{H} , отвечающего произвольному атому с подвижным (или неподвижным) ядром исследован в ^(1,2). В настоящей заметке устанавливается вид спектра оператора \tilde{H} для систем типа молекул без ограничения подвижности их ядер и с более общим, чем кулоновское, взаимодействием между частицами. В частности, дается необходимый и достаточный критерий существования дискретного спектра H , имеющий простой физический смысл: распадение данной системы на любые две подсистемы должно быть энергетически невыгодно.

2. Пусть функции V_{ij} в (1) таковы, что

$$\lim_{r_{ij} \rightarrow \infty} V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = 0; \quad (2)$$

$$a) V_{i\bar{n}} \leq 0, \quad i \in S, \quad j \in T; \quad b) V_{ij} \geq 0, \quad i, j \in S, \quad i, j \in T \quad *** \quad (3)$$

сходя в R_n , где $S = \{0, 1, \dots, p\}$, $T = \{p+1, \dots, n\}$, $0 \leq p < n$; для любой функции ϕ из W_2^1 и любой области E , $E \subseteq R_n$,

$$\sum_{i < j}^n \int_E |V_{ij}(\mathbf{r}_{ij})| |\phi|^2 d\Omega \leq M_0 \left(\sum_{l=1}^t \|\text{grad } \phi\|^{2c_l} \|\phi\|_{E_l}^{2d_l} + \|\phi\|_E^2 \right), \quad (4)$$

где $t, M_0 > 0$, $c_l \geq 0$, $d_l > 0$, $c_l + d_l = 1$ — константы, не зависящие [от выбора ϕ и E].

* Оператор H записан в виде, получающемся после отделения движения центра масс системы.

** Мы используем некоторые определения, введенные в ^(1,2).

*** Условия (3) означают, что в рассматриваемой системе частицы с номерами $0, 1, \dots, p$ заряжены одноименно, а частицы с номерами $p+1, \dots, n$ имеют заряд противоположного знака; в каждой из групп могут быть также нейтральные частицы.

Основная теорема. Пусть функции V_{ij} в (1) удовлетворяют условиям (2) — (4) *. Тогда существует такое число μ , $\mu \leq 0$, что предельный спектр оператора \tilde{H} совпадает со всеми точками луча $[\mu, +\infty)$. Для существования дискретного ** спектра \tilde{H} необходимо и достаточно чтобы

$$\inf_{\psi \in Q_0} L[\psi] < \mu, \quad (*)$$

где

$$Q_0 = \{\psi, \psi \in W_2^1, \|\psi\| = 1\},$$

$$L[\psi] = (\tilde{H}\psi, \psi) = \sum_{i,j=1}^n \sum_{\gamma=0}^2 a_{ij} \int \frac{\partial \psi}{\partial x_{3i-\gamma}} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_{3j-\gamma}} d\Omega + \sum_{i,j=0, i < j}^n \int V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) |\psi|^2 d\Omega.$$

Замечание. Условие (*) не выполняется, в частности, если хотя бы одна из частиц системы нейтральна, т. е. для некоторого i_0 $V_{i_0 j} \equiv 0$, $j \neq i_0$, $j = 0, \dots, n$.

3. Пусть $i_1 < \dots < i_s$ — произвольные натуральные числа, $1 \leq i_k \leq n$, $k = 1, \dots, s$. Штрих у сумм будет означать, что в них опущены слагаемые, у которых $i = i_k$ или $j = i_k$ хотя бы для одного k . Положим

$$L^{(i_1 \dots i_s)}[\varphi_1] = \sum_{i,j=1}^{n'} \sum_{\gamma=0}^2 a_{ij} \int_{R^{(i_1 \dots i_s)}} \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_{3i-\gamma}} \frac{\partial \bar{\varphi}_1}{\partial x_{3j-\gamma}} d\Omega + \\ + \sum_{i,j=0, i < j}^{n'} \int_{R^{(i_1 \dots i_s)}} V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) |\varphi_1|^2 d\Omega \quad (s < n),$$

$$L^{i_1 \dots i_s}[\varphi_2] = \sum_{l,r=2}^s \sum_{\gamma=0}^2 \tilde{a}_{i_l i_r} \int_{R^{i_2 \dots i_s}} \frac{\partial \varphi_2}{\partial x_{3i_l-\gamma}} \frac{\partial \bar{\varphi}_2}{\partial x_{3i_r-\gamma}} d\Omega + \\ + \sum_{\substack{i_1, \dots, i_s \\ i < j}} \int_{R^{i_2 \dots i_s}} V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) |\varphi_2|^2 d\Omega \quad (2 \leq s),$$

где

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} \text{ при } i \neq i_1; \mathbf{r}_{i_1 j} = \mathbf{r}_{0j}; \tilde{a}_{i_l i_r} = a_{i_l} \text{ при } l \neq r; \tilde{a}_{i_l i_l} = a_{i_l} + a_{i_1}; \\ \varphi_1 \in Q^{(i_1 \dots i_s)}, \varphi_2 \in Q^{(i_1 \dots i_s)}, Q^{(i_1 \dots i_s)} = \{\varphi, \varphi \in W_2^1(R^{(i_1 \dots i_s)}), \|\varphi\|_{\mathcal{L}_2(R^{(i_1 \dots i_s)})} = 1\}$$

$$Q^{i_2 \dots i_s} = \{\varphi, \varphi \in W_2^1(R^{i_2 \dots i_s}), \|\varphi\|_{\mathcal{L}_2(R^{i_2 \dots i_s})} = 1\} ***.$$

$$\text{Пусть } \lambda^{(i_1 \dots i_s)} = \inf_{\varphi \in Q^{(i_1 \dots i_s)}} L^{(i_1 \dots i_s)}[\varphi], \lambda^{i_1 \dots i_s} = \inf_{\varphi \in Q^{i_2 \dots i_s}} L^{i_1 \dots i_s}[\varphi],$$

$$\lambda^i \equiv \lambda^{(1,2,\dots,n)} = 0, i = 1, 2, \dots, n; \mu = \min_{1 \leq s \leq n} \{ \min_{i_1, \dots, i_s} (\lambda^{(i_1 \dots i_s)} + \lambda^{i_1 \dots i_s}) \}.$$

* Можно показать, что условие (4) выполняется, в частности, если $|V_{ij}(\mathbf{r}_{ij})| \leq M_1 r_{ij}^{-\beta} + M_2$, где M_1, M_2 — константы, $0 \leq \beta < 1,5$.

** Дискретным спектром \tilde{H} называются изолированные собственные значения \tilde{H} конечной кратности.

*** $R^{(i_1 \dots i_s)}$ — $3(n-s)$ -мерное евклидово пространство переменных $x_{3i-\gamma}$, $\gamma = 0, 1, 2$, $i = 1, 2, \dots, n$, $i \neq i_k$, $k = 1, \dots, s$; $R^{i_2 \dots i_s}$ — $3(s-1)$ -мерное евклидово пространство переменных $x_{3i_k-\gamma}$, $\gamma = 0, 1, 2$, $k = 2, \dots, s$. Пространства $W_2^1(R^{(i_1 \dots i_s)})$, $W_2^1(R^{i_2 \dots i_s})$, $\mathcal{L}_2(R^{(i_1 \dots i_s)})$, $\mathcal{L}_2(R^{i_2 \dots i_s})$ определяются по аналогии с $W_2^1(R_n)$, $\mathcal{L}_2(R_n)$.

Теорема 1. Если $\{\phi_m\}$ — полностью растекающаяся последовательность из Q_0 , для которой $\sup_m L[\phi_m] < +\infty$, то

$$\lim_{m \rightarrow \infty} L[\phi_m] \geq \mu. \quad (5)$$

4. Доказательство. Пусть $E_0 = \{P, P \in R_n, r_i < A_i^0, i = 1, \dots, n\}$; $E^{i_1 \dots i_s} = \{P, P \in R_n, r_{i_k} \geq A_{i_k}^{i_1 \dots i_s}, k = 1, \dots, s; r_i < A_i^{i_1 \dots i_s}, i \neq i_k, i = 1, \dots, n\}$, где числа $A_i^{i_1 \dots i_s}$ определены по произвольному $\varepsilon > 0$ так, что в $E^{i_1 \dots i_s} V_{i_k l}(r_{i_k l}) > -\varepsilon, k = 1, \dots, s, l = 0, \dots, n, l \neq i_m, m = 1, \dots, s$, и области $E_0, E^{i_1 \dots i_s}$ попарно не пересекаются и в сумме образуют R_n . Имеем

$$L[\phi_m] = L[\phi_m]_{E_0} + \sum_{s=1}^n \sum_{i_1, \dots, i_s=1}^n L[\phi_m]_{E^{i_1 \dots i_s}}. \quad (6)$$

В силу выбора чисел $A_i^{i_1 \dots i_s}$

$$L[\phi_m]_{E^{i_1 \dots i_s}} \geq \hat{L}^{(i_1 \dots i_s)}[\phi_m]_{E^{i_1 \dots i_s}} \tilde{L}^{i_1 \dots i_s}[\phi_m]_{E^{i_1 \dots i_s}} - \varepsilon s(n+1-s), \quad (7)$$

где при $s < n$

$$\hat{L}^{(i_1 \dots i_s)}[\phi_m] = \sum_{\gamma=0}^2 \sum_{i, j=1}^{n'} a_{ij} \int \frac{\partial \phi_m}{\partial x_{3i-\gamma}} \frac{\partial \bar{\phi}_m}{\partial x_{3j-\gamma}} d\Omega + \sum_{i, j=0, i < j}^{n'} \int V_{ij}(r_{ij}) |\phi_m|^2 d\Omega,$$

$$\tilde{L}^{i_1 \dots i_s}[\phi_m] = \sum_{l, k=1}^s \sum_{\gamma=0}^2 a_{l i_k} \int \frac{\partial \phi_m}{\partial x_{3i_l-\gamma}} \frac{\partial \phi_m}{\partial x_{3i_k-\gamma}} d\Omega +$$

$$\sum_{l, k=1, l < k}^s \int V_{li_k}(r_{li_k}) |\phi_m|^2 d\Omega + 2a_0 \sum_{\gamma=0}^2 \sum_{l=1}^s \sum_{k=1}^s \operatorname{Re} \left\{ \int \frac{\partial \phi_m}{\partial x_{3j_l-\gamma}} \frac{\partial \bar{\phi}_m}{\partial x_{3i_k-\gamma}} d\Omega \right\},$$

$$j_l \neq i_k, \quad l = 1, \dots, n-s, \quad k = 1, \dots, s;$$

при $s = n$

$$\hat{L}^{(i_1 \dots i_s)}[\phi_m] \equiv 0, \quad \tilde{L}^{i_1 \dots i_s}[\phi_m] = L[\phi_m] - \sum_{j=1}^n \int V_{0j} |\phi_m|^2 d\Omega.$$

Используя замену переменных $r'_{j_l} = r_{j_l}, l = 1, \dots, n-s$,

$$r'_{i_1} = \sum_{k=1}^s \beta_k r_{i_k} + \sum_{l=1}^{n-s} \alpha_l r_{j_l}, \quad r_{i_k} = r_{i_1} - r_{i_k}, \quad k = 2, \dots, s$$

где α_l удовлетворяют уравнениям

$$\sum_{l=1, l \neq p}^{n-s} a_0 \alpha_l + \alpha_p a_{j_p j_p} = -a_0, \quad p = 1, \dots, n-s, \quad \beta_k = a_{i_k}^{-1} \left(\sum_{l=1}^s a_{i_l}^{-1} \right)^{-1},$$

можно показать, что

$$\inf_{\phi \in Q_0} (\hat{L}^{(i_1 \dots i_s)}[\phi] + \tilde{L}^{i_1 \dots i_s}[\phi]) \geq \lambda^{(i_1 \dots i_s)} + \lambda^{i_1 \dots i_s}.$$

Поэтому из (7) следует, что **

* В функционале $L[\phi]_E$ (E — произвольная область из R_n) интегралы распространены только по области E .

** Чтобы получить (8) из (7), нужно аппроксимировать функцию ϕ_m функцией $\phi'_m \in W_2^1(R_n)$ так, чтобы $|\phi_m - \phi'_m|_{E^{i_1 \dots i_s}} + |\phi'_m|_{R_n - E^{i_1 \dots i_s}} < \varepsilon$ ($|\cdot|$ — норма в W_2^1). Построение функций ϕ'_m осуществляется при специальном выборе зависящих от ε чисел $A_j^{i_1 \dots i_s}(m), \sup_m A_j^0(m) < +\infty$.

$$L[\psi_m]_{E^{i_1 \dots i_s}} \geq (\lambda^{(i_1 \dots i_s)} + \lambda^{i_1 \dots i_s}) \|\psi_m\|_{E^{i_1 \dots i_s}}^2 - \varepsilon M, \quad (8)$$

где M — некоторая константа.

Так как последовательность $\{\psi_m\}$ полностью растекается, $\lim_{m \rightarrow \infty} \|\psi_m\|_{E_s} = 0$

Следовательно,

$$\lim_{m \rightarrow \infty} L[\psi_m]_{E_s} \geq 0. \quad (9)$$

Из (6) в силу (8), (9) вытекает (5).

5. Доказательство основной теоремы. Докажем, что любое число ν , $\nu > \mu$ ($\mu = \min_{1 \leq s \leq n} [\min_{i_1 \dots i_s} (\lambda^{(i_1 \dots i_s)} + \lambda^{i_1 \dots i_s})]$) лежит в $S_l(\tilde{H})^*$. Пусть s

$1 < s < n$, и $i_1 \dots i_s$ таковы, что $\lambda^{i_1 \dots i_s} + \lambda^{(i_1 \dots i_s)} = \mu$. Числа $\lambda^{i_1 \dots i_s}$ и $\lambda^{(i_1 \dots i_s)}$ — точки спектра соответственно операторов $\tilde{H}^{i_1 \dots i_s}$ и $\tilde{H}^{(i_1 \dots i_s)}$, квадратичные формы которых суть $L^{i_1 \dots i_s}[\varphi]$ и $L^{(i_1 \dots i_s)}[\varphi]$. Следовательно, существуют такие последовательности $\{\psi_m(r_{j_1}, \dots, r_{j_{n-s}})\}$ и $\{\varphi_m(r_{i_1}, \dots, r_{i_s})\}$ и областей определения $\tilde{H}^{(i_1 \dots i_s)}$ и $\tilde{H}^{i_1 \dots i_s}$, $\|\psi_m\| = \|\varphi_m\| = 1$, что

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \{\|\tilde{H}^{(i_1 \dots i_s)} \psi_m - \lambda^{(i_1 \dots i_s)} \psi_m\| + \|\tilde{H}^{i_1 \dots i_s} \varphi_m - \lambda^{i_1 \dots i_s} \varphi_m\|\} = 0. \quad (**)$$

Пусть ν , $\nu > \mu$, произвольно и функции $f_m(r_{i_1})$ из $C_2(R^{i_1})$ таковы, что $\|f_m\|_{\mathcal{L}_2(R^{i_1})} = 1$, $m = 1, \dots$, и

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \left(\left\| -c \sum_{\gamma=0}^2 \frac{\partial^2 f_m}{\partial x_{3i_1-\gamma}^2} - (\nu - \mu) f_m \right\|_{\mathcal{L}_2(R^{i_1})} + \max_{R^{i_1}} |f_m| \right) = 0, \quad (***)$$

где

$$c = \sum_{k,p=1}^s a_{i_k i_p} \beta_k \beta_p + \sum_{l,r=1}^{n-s} a_{j_l j_r} \alpha_l \alpha_r + 2 \sum_{l=1}^{n-s} \sum_{k=1}^s a_{j_l i_k} \alpha_l \beta_k > 0$$

и числа α_l , β_k те же, что в п. 4. Положим

$$\Phi_m = \psi_m(r_{j_1}, \dots, r_{j_{n-s}}) \varphi_m(r_{i_1}, \dots, r_{i_s}) f_m \left(\sum_{k=1}^s \beta_k r_{i_k} + \sum_{l=1}^{n-s} \alpha_l r_{j_l} \right).$$

Можно показать, что $\{\Phi_m\} \subset D_{\tilde{H}}$, $\|\Phi_m\| = 1$ и, в силу (**), (***) $\lim_{m \rightarrow \infty} \|\tilde{H} \Phi_m - \nu \Phi_m\| = 0$. Следовательно, при $1 < s < n$ любое ν , $\nu > \mu$ лежит в $S_l(\tilde{H})$. В случае $s = 1$ или $s = n$ доказательство изменяется не существенно. Тот факт, что левее μ нет точек из $S_l(\tilde{H})$, устанавливается так же, как в (2).

6. Если $\lambda = \inf_{\psi \in Q_0} L[\psi] < \mu$, то, в силу теоремы 1, ни одна минимизирующая последовательность для задачи на отыскание минимума $L[\psi]$, $\psi \in Q_0$, не может полностью растекаться. Так же как в (1) устанавливается, что λ — точка дискретного спектра \tilde{H} . Основная теорема доказана.

Автор выражает благодарность А. Г. Сигалову за постановку задачи и ценные советы и М. С. Бирману за просмотр рукописи и ряд существенных замечаний.

Научно-исследовательский радиофизический институт
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
7 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. М. Ж и с л и н, ДАН, 117, 931 (1957). ² Г. М. Ж и с л и н, ДАН, 122, 35 (1958).

* $S_l(\tilde{H})$ — предельный спектр \tilde{H} .

Н. М. КОРОБОВ

О ПРИБЛИЖЕННОМ РЕШЕНИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 18 V 1959)

Пусть $\alpha > 1$, $\bar{m} = \max(1, |m|)$, $s \geq 1$ и $E_s(\alpha)$ — класс функций $\varphi(x_1, \dots, x_s)$, определенный условиями

$$F(x_1, \dots, x_s) = \sum_{m_1, \dots, m_s = -\infty}^{\infty} C(m_1, \dots, m_s) e^{2\pi i (m_1 x_1 + \dots + m_s x_s)}, \quad (1)$$

$$C(m_1, \dots, m_s) = O((\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^{-\alpha}),$$

где константа в знаке O может зависеть от α и s .

В настоящем сообщении дается приложение теоретико-числовых методов, развитых в работах ^(1, 2), к вопросу о приближенном решении кратных интегральных уравнений Фредгольма 2-го рода

$$\varphi(x_1, \dots, x_s) = \lambda \int_0^1 \dots \int_0^1 K(x_1, \dots, x_s, y_1, \dots, y_s) \varphi(y_1, \dots, y_s) dy_1 \dots dy_s + f(x_1, \dots, x_s). \quad (2)$$

Будем предполагать, что свободный член и ядро этого уравнения принадлежат, соответственно, классам $E_s(\alpha)$ и $E_{2s}(\alpha)$ и что знаменатель Фредгольма $D(\lambda)$ отличен от нуля.

Лемма 1. Если функции $F_1(x_1, \dots, x_s)$ и $F_2(x_1, \dots, x_s)$ принадлежат классу $E_s(\alpha)$, то их сумма и произведение также принадлежат этому классу.

Доказательство. Пусть $F_3(x_1, \dots, x_s) = F_1(x_1, \dots, x_s) F_2(x_1, \dots, x_s)$. Если $C_j(m_1, \dots, m_s)$ — коэффициенты Фурье функций $F_j(x_1, \dots, x_s)$ ($j = 1, 2, 3$), то непосредственно перемножая ряды Фурье, получим

$$C_3(m_1, \dots, m_s) = \sum_{n_1, \dots, n_s = -\infty}^{\infty} C_1(n_1, \dots, n_s) C_2(m_1 - n_1, \dots, m_s - n_s) =$$

$$= O\left(\sum_{n_1, \dots, n_s = -\infty}^{\infty} [\bar{n}_1 \dots \bar{n}_s (\overline{m_1 - n_1}) (\overline{m_s - n_s})]^{-\alpha}\right).$$

Перепишем это соотношение в виде

$$C_3(m_1, \dots, m_s) = O(\sigma(m_1) \dots \sigma(m_s)), \quad \text{где } \sigma(m) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} [\bar{n} (\overline{m-n})]^{-\alpha}.$$

Разбивая интервал суммирования на части $|n| < |m|/2$ и $|n| \geq |m|/2$, получим оценку $\sigma(m) = O(\bar{m}^{-\alpha})$. Следовательно, $C_3(m_1, \dots, m_s) = O((\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^{-\alpha})$, чем доказано второе утверждение леммы.

Первое утверждение леммы очевидно, так как

$$C_1(m_1, \dots, m_s) + C_2(m_1, \dots, m_s) = O((\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^{-\alpha}).$$

Лемма 2. Пусть $\varphi(x_1, \dots, x_s)$ — решение уравнения (2). Если $f(x_1, \dots, x_s) \in E_s(\alpha)$ и $K(x_1, \dots, x_s, y_1, \dots, y_s) \in E_{2s}(\alpha)$, то $\varphi(x_1, \dots, x_s) \in E_s(\alpha)$.

Доказательство. Обозначим через $C_1(m_1, \dots, m_s)$ и $C_2(n_1, \dots, n_s)$ соответственно коэффициенты Фурье функций $\varphi(x_1, \dots, x_s) = f(x_1, \dots, x_s)$ и $K(x_1, \dots, x_s, y_1, \dots, y_s)$. Очевидно

$$\begin{aligned} C_1(m_1, \dots, m_s) &= \lambda \int_0^1 \dots \int_0^1 \varphi(y_1, \dots, y_s) \times \\ &\times \left[\int_0^1 \dots \int_0^1 K(x_1, \dots, y_s) e^{-2\pi i(m_1 x_1 + \dots + m_s x_s)} dx_1 \dots dx_s \right] dy_1 \dots dy_s = \\ &= \lambda \int_0^1 \dots \int_0^1 \varphi(y_1, \dots, y_s) \left[\sum_{n_{s+1}, \dots, n_{2s} = -\infty}^{\infty} C(m_1, \dots, m_s, n_{s+1}, \dots, n_{2s}) \times \right. \\ &\quad \left. \times e^{2\pi i(n_{s+1} y_1 + \dots + n_{2s} y_s)} \right] dy_1 \dots dy_s. \end{aligned}$$

Пользуясь тем, что $C_2(m_1, \dots, m_s, n_{s+1}, \dots, n_{2s}) = O((\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s \bar{n}_{s+1} \dots \bar{n}_{2s})^{-\alpha})$ получим отсюда $C_1(m_1, \dots, m_s) = O((\bar{m}_1 \dots \bar{m}_s)^{-\alpha})$, и, следовательно $\varphi(x_1, \dots, x_s) = f(x_1, \dots, x_s) \in E_s(\alpha)$. Замечая, что, по условию, $f(x_1, \dots, x_s) \in E_s(\alpha)$, в силу леммы 1 получим утверждение леммы 2:

$$\varphi(x_1, \dots, x_s) = [\varphi(x_1, \dots, x_s) - f(x_1, \dots, x_s)] + f(x_1, \dots, x_s) \in E_s(\alpha).$$

Перепишем уравнение (2) в виде

$$\varphi(P) = \lambda \int_{G_s} K(P, Q) \varphi(Q) dQ + f(P). \quad (2')$$

Пусть в единичном s -мерном кубе G_s выбраны точки $M_i = M[\xi_1(i), \dots, \xi_s(i)]$ так, что для $j = 1, 2, \dots, N$ выполняются равенства

$$\int_{G_s} K(M_j, Q) \varphi(Q) dQ = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K(M_j, M_i) \varphi(M_i) + O(\varepsilon(N)),$$

где $\lim_{N \rightarrow \infty} \varepsilon(N) = 0$.

Лемма 3. Если $D(\lambda) \neq 0$ и величины $\tilde{\varphi}(M_j)$ удовлетворяют системе линейных уравнений

$$\tilde{\varphi}(M_j) = \frac{\lambda}{N} \sum_{i=1}^N K(M_j, M_i) \tilde{\varphi}(M_i) + f(M_j) \quad (j = 1, 2, \dots, N),$$

то справедливы равенства

$$\varphi(M_j) = \tilde{\varphi}(M_j) + O(\varepsilon(N)).$$

Утверждение леммы без труда получается с помощью обычного перехода к системе линейных уравнений для разностей $\varphi(M_j) - \tilde{\varphi}(M_j)$ (см. например, (3)).

Всюду далее будем предполагать, что $N = p > s$, где p простое.

Теорема 1. Пусть $\varphi(P)$ — решение уравнения (2'). Зададим точки $M_i = M[\xi_1(i), \dots, \xi_s(i)]$ равенствами $\xi_1(i) = \left\{ \frac{i}{p} \right\}$, $\xi_2(i) = \left\{ \frac{i^2}{p} \right\}$, \dots , $\xi_s(i) = \left\{ \frac{i^s}{p} \right\}$. Тогда

$$\varphi(M_i) = \tilde{\varphi}(M_i) + O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \quad (i = 1, 2, \dots, N),$$

где величины $\tilde{\varphi}(M_i)$ удовлетворяют системе N линейных алгебраических уравнений вида (3).

Доказательство. Будем рассматривать ядро уравнения (2) в функции переменных интегрирования: $K(x_1, \dots, y_s) = \phi(y_1, \dots, y_s)$. Не-

* Здесь $\left\{ \frac{i^v}{p} \right\}$ — дробная доля числа $\frac{i^v}{p}$.

непосредственно оценивая коэффициенты Фурье, убедимся, что $\phi(y_1, \dots, y_s) \in E_s(\alpha)$. Но, по лемме 2, $\varphi(y_1, \dots, y_s) \in E_s(\alpha)$, следовательно, пользуясь леммой 1, для функции $F(y_1, \dots, y_s) = K(x_1, \dots, y_s)\varphi(y_1, \dots, y_s)$ получим

$$F(y_1, \dots, y_s) = \phi(y_1, \dots, y_s)\varphi(y_1, \dots, y_s) \in E_s(\alpha).$$

Согласно теореме 2 работы (1), для любой функции $F(Q) = F(y_1, \dots, y_s)$, принадлежащей классу $E_s(\alpha)$, при $M_i = M\left(\left\{\frac{i}{p}\right\}, \dots, \left\{\frac{is}{p}\right\}\right)$ справедливо равенство

$$\int_{G_s} F(Q) dQ = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N F(M_i) + O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right). \quad (4)$$

Следовательно, для функции $F(Q) = K(P, Q)\varphi(Q)$ при $P = M_j$ получим

$$\int_{G_s} K(M_j, Q)\varphi(Q) dQ = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K(M_j, M_i)\varphi(M_i) + O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right).$$

Отсюда, полагая в лемме 3 $\varepsilon(N) = N^{-1/2}$, получим утверждение теоремы.

Замечание. Легко показать, что для вычисления $\varphi(P)$ в любой точке P единичного s -мерного куба можно пользоваться равенством

$$\varphi(P) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K(P, M_i)\tilde{\varphi}(M_i) + f(P) + O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right). \quad (5)$$

Действительно, применяя равенство (4), получим из (2')

$$\varphi(P) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K(P, M_i)\varphi(M_i) + f(P) + O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right).$$

Отсюда, так как $\varphi(M_i) = \tilde{\varphi}(M_i) + O(1/\sqrt{N})$, следует утверждение (5). Отметим также, что с помощью аналогичных соображений можно вычислять интегралы от функций вида $\psi(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s)\varphi(y_1, \dots, y_s)$, где $\psi \geq 0$, ψ — произвольная функция, принадлежащая классу $E_{r+s}(\alpha)$ и φ — решение уравнения (2). Это утверждение следует из теоремы 1, если в (4) выбрать $F(Q) = \psi(P, Q)\varphi(Q)$:

$$\int_{G_s} \psi(P, Q)\varphi(Q) dQ = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \psi(P, M_i)\tilde{\varphi}(M_i) + O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right).$$

Пусть $p > \max(3, s)$. Обозначим через $H(z_1, \dots, z_v)$ сумму

$$H(z_1, \dots, z_v) = \sum_{k=1}^{p-1} \left[1 - 2 \ln \left(2 \sin \pi \left\{ \frac{kz_1}{p} \right\} \right) \right] \cdots \left[1 - 2 \ln \left(2 \sin \pi \left\{ \frac{kz_v}{p} \right\} \right) \right], \quad (6)$$

где z_v — целые и $1 \leq z_v \leq p-1$. Определим оптимальные коэффициенты a_1, a_2, \dots как в работе (2): $a_1 = 1$ и при заданных a_1, \dots, a_v ($v \geq 1$) величина a_{v+1} равна одному из значений z_{v+1} , при котором достигается минимум $H(a_1, \dots, a_v, z_{v+1})$.

Теорема 2. Пусть $\varphi(P)$ — решение уравнения (2'). Тогда при $M_i = M\left(\left\{\frac{ia_1}{p}\right\}, \dots, \left\{\frac{ia_s}{p}\right\}\right)$ справедливо равенство

$$\varphi(P) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K(P, M_i)\tilde{\varphi}(M_i) + f(P) + O(N^{-\alpha} \ln^{\alpha s} N),$$

где величины $\tilde{\varphi}(M_i)$ удовлетворяют системе уравнений (3).

Доказательство. Пусть функция $F(Q)$ принадлежит классу $E_s(\alpha)$. Тогда, пользуясь оценками работы (2), получим

$$\int_{G_s} F(Q) dQ = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N F(M_i) + O(N^{-\alpha} \ln^{\alpha s} N). \quad (4')$$

Отсюда при $F(Q) = K(P, Q) \varphi(Q)$ следует, что в равенстве (3) можно положить $\varepsilon(N) = N^{-\alpha} \ln^{\alpha s} N$. Далее, повторяя рассуждения, приведенные в замечании, получаем утверждение теоремы.

Заметим, что в равенстве (4'), а следовательно, и в теореме 2 сохраняется оценка вида $O(N^{-\alpha} \ln^{\beta} N)$, если вместо (6) выбрать

$$H(z_1, \dots, z_p) = \sum_{k=1}^p \left(1 - 2 \left\{ \frac{kz_1}{p} \right\}^2 \right) \dots \left(1 - 2 \left\{ \frac{kz_p}{p} \right\}^2 \right).$$

Пусть для коэффициентов Фурье ядра уравнения (2) выполняется оценка $|C(m_1, \dots, m_{2s})| \leq C(\bar{m}_1 \dots \bar{m}_{2s})^{-\alpha}$.

Определим β равенством $\beta = \ln C + 4s \left(\alpha + \ln \frac{3\alpha}{\alpha-1} \right)$. Как показывает следующая теорема, при несущественном по сравнению с теоремой изменении порядка оценок можно для малых значений λ вычислять $\varphi(P)$ без перехода к системе линейных уравнений.

Теорема 3. *Каково бы ни было $\varepsilon > 0$, при $|\lambda| < e^{-\beta \left(1 + \frac{1}{2\varepsilon}\right)}$ справедливо равенство*

$$\varphi(P) = f(P) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{v=1}^n \lambda^v K(P, M_{1,i}) \dots K(M_{v-1,i}, M_{v,i}) f(M_{v,i}) + O(N^{-1/2+\varepsilon})$$

где $M_{v,i} = M\left(\left\{\frac{i^s(v-1)+1}{p}\right\}, \dots, \left\{\frac{i^{sv}}{p}\right\}\right)$, $n = \left[\frac{\varepsilon - 2\varepsilon^2}{\beta} \ln N\right] - 1$.

Доказательство. Пользуясь методом итераций, легко показать, что

$$\varphi(P) = \int_{G_{sn}} F(P, Q_1, \dots, Q_n) dQ_1 \dots dQ_n + O\left(e^{-\frac{\beta}{2\varepsilon} n}\right),$$

где интегрирование проводится по единичному sn -мерному кубу и

$$\begin{aligned} F(P, Q_1, \dots, Q_n) &= \\ &= f(P) + \lambda K(P, Q_1) f(Q_1) + \dots + \lambda^n K(P, Q_1) \dots K(Q_{n-1}, Q_n) f(Q_n). \end{aligned}$$

В силу леммы 1, функция $F(P, Q_1, \dots, Q_n)$, рассматриваемая как функция переменных интегрирования, принадлежит классу $E_{sn}(\alpha)$. Выделяя коэффициенты, зависящие от n , и пользуясь теоремой 2 работы (1), получим

$$\begin{aligned} \varphi(P) &= f(P) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{v=1}^n \lambda^v K(P, M_{1,i}) \dots K(M_{v-1,i}, M_{v,i}) f(M_{v,i}) + \\ &+ O\left(e^{\beta n} N^{-1/2} + e^{-\frac{\beta n}{2\varepsilon}}\right). \end{aligned}$$

Отсюда, так как $(\varepsilon - 2\varepsilon^2) \ln N < \beta n < \varepsilon \ln N$, получим утверждение теоремы.

Несколько изменяя определение классов $E_s(\alpha)$ и выбор точек M (например так, как это сделано в работе (4)), можно улучшить оценки теорем 2 и 3 соответственно до $O(N^{-\alpha})$ и $O(N^{-\alpha+\varepsilon})$.

Я благодарю А. В. Бицадзе, привлечшего мое внимание к вопросам приближенного решения интегральных уравнений.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
11 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. М. Коробов, ДАН, 115, № 6, 1062 (1957). ² Н. М. Коробов, ДАН, 124, № 6 (1959). ³ Л. В. Канторович, В. И. Крылов, Приближенные методы высшего анализа, гл. II, § 3, 1949, стр. 117. ⁴ Н. М. Коробов, Вестн. МГУ, № 4 (1959).

И. С. КУКЛЕС

О ТРЕХ ПРОБЛЕМАХ РАЗЛИЧЕНИЯ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 27 IV 1959)

1. Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$dy/dx = [Y_n(x, y) + Y(x, y)]/[X_n(x, y) + X(x, y)], \quad (1)$$

где $X(x, y)$ и $Y(x, y)$ удовлетворяют в окрестности начала условию Липшица по обоим переменным и, кроме того, условиям

$$\lim_{r \rightarrow 0} [X(x, y)/r^n] = \lim_{r \rightarrow 0} [Y(x, y)/r^n] = 0; \quad (2)$$

где $\sqrt{x^2 + y^2}$; $X_n(x, y)$ и $Y_n(x, y)$ — однородные полиномы степени n . В полярных координатах уравнение (1) имеет вид

$$r d\varphi/dr = [F(\varphi) + f(r, \varphi)]/[G(\varphi) + g(r, \varphi)], \quad (3)$$

где $F(\varphi)$ и $G(\varphi)$ — однородные полиномы степени n от $\cos \varphi$ и $\sin \varphi$, а $f(r, \varphi)$ и $g(r, \varphi)$ — непрерывные функции, исчезающие вместе с r и удовлетворяющие условию Липшица по φ . Пусть существует значение $\varphi = \varphi_0$, при котором $F(\varphi) = 0$, но $G(\varphi) \neq 0$. Тогда исключительное направление φ_0 можно окружить нормальной областью (см. (1)). Разлагая в ряд по степеням $\varphi - \varphi_0$ функцию $F(\varphi)/G(\varphi)$, будем иметь $F(\varphi)/G(\varphi) = A(\varphi - \varphi_0)^k + a_1(\varphi - \varphi_0)^{k+1} + \dots$

При анализе уравнения (3) возникают три проблемы различения: 1) $A < 0$ и k нечетное; по направлению φ_0 в начало входит либо одна характеристика (расположение а)), либо бесконечное множество характеристик (расположение б)); 2) $A \neq 0$ и k четное; по направлению φ_0 в начало входит бесконечное множество характеристик (расположение а)) либо не входит ни одной характеристики (расположение б)); 3) $F(\varphi) \equiv 0$; начало является особым (или дикритическим по терминологии Фроммера (2)) узлом (расположение а)) или особой точкой любого другого типа (например, обыкновенным узлом, седлом, фокусом или центром) (расположение б)).

Если функции $X(x, y)$ и $Y(x, y)$ равны нулю тождественно, то во всех трех случаях характеристики имеют расположение а). В общем случае возможно как расположение а), так и расположение б), и проблемы различения этих расположений будут, соответственно, первой, второй и третьей проблемами различения.

2. Полагая $\varphi - \varphi_0 = y$ и $r = x$, мы перепишем уравнение (2) в виде

$$x^2 dy/dx = Ay^k P(y) + f_1(x, y), \quad (4)$$

где $P(y)$ — аналитическая функция ($P(0) = 1$),

$$f_1(x, y) = f(x, y + \varphi_0)/[G(y + \varphi_0) + g(x, y + \varphi_0)]. \quad (5)$$

Н. Б. Хаимов⁽³⁾ доказал, что если функция $f_1(x, y)$ аналитическая то характеристики уравнения (4) имеют расположение а) в первой и второй проблемах различения. Обобщая этот результат, В. Э. Виноград и Д. М. Гробман показали⁽⁴⁾, что расположение а) в первых двух проблемах различения имеет место, если

$$f_1(x, y) = x^\alpha h(x, y), \quad (6)$$

где $h(x, y)$ — непрерывная в окрестности начала функция, $\alpha \geq 1$. Этот результат был обобщен автором⁽⁵⁾, показавшим, что расположение а) в обеих проблемах различения имеет место, если в условии (6) $\alpha > 0$. В работе⁽⁶⁾ автор обобщил и этот результат, показав, что для расположения а) во всех трех проблемах различения достаточно, чтобы произведение $f_1(x, y) - (\ln x)^{k/(k-1)}$ стремилось к нулю вместе с x .

3. Рассмотрим каждую из трех проблем различения в отдельности. Начнем со второй проблемы, т. е. допустим, что k четное и $A \neq 0$ (пусть для определенности, $A > 0$). Положив

$$y = y_1 [A(k-1)]^{1/(k-1)}, \quad (7)$$

мы придадим уравнению (4) вид

$$x dy_1 / dx = y_1^k P_1(y_1) / (k-1) + f_2(x, y_1), \quad \text{где } P_1(0) = 1. \quad (8)$$

Лон⁽⁷⁾ показал, что если в области S ($0 < x < \varepsilon$, $-\delta < y < \delta$), где ε и δ сколь угодно малы, имеет место неравенство

$$\alpha(x, y) = f_2(x, y) (-k \ln x)^{k/(k-1)} - 1 < -h < 0, \quad (9)$$

то характеристики уравнения (8) имеют расположение а) (имеется бесконечное множество характеристик, входящих в начало справа), а если имеет место неравенство

$$\alpha(x, y) > h > 0, \quad (9')$$

то характеристики имеют расположение б) (нет характеристик, входящих в начало справа). Теорема Лона оставляет проблему различения открытой, когда функция $\alpha(x, y)$ не сохраняет знака в области S или имеет нуль в качестве предельной точки.

Частный случай уравнения (8), а именно, уравнение

$$x dy / dx = y^k / (k-1) + f(x), \quad (10)$$

был исследован Гукухарой⁽⁸⁾, Сансоне и Конти⁽⁹⁾ и автором⁽¹⁰⁾. В частности, Гукухара показал, что проблема различения для уравнения (8) может быть в некоторых случаях сведена к аналогичной проблеме для уравнения (10).

4. Обобщая результаты Лона, автор доказал следующую теорему:
Теорема 1. Пусть

$$r(x, u) = (u^k - u) / (k-1) + f_2[x, u (-\ln x)^{1/(1-k)}] (-\ln x)^{k/(k-1)}.$$

Если существуют положительные числа u_0, h такие, что при всех $|u| > u_0$ имеет место неравенство $u^{-k} r(x, u) > h$, а при всех остальных значениях u имеет место неравенство $r(x, u) > h$, то характеристики уравнения (8) имеют расположение б). Если же существуют значения u_1, u_2 такие, что $r(x, u_1) > h$, а $r(x, u_2) < -h$, или если $r(x, 0) \leq 0$, то характеристики имеют расположение а).

Заметим, что неравенства в настоящей теореме рассматриваются при всех значениях x в интервале $0 < x < \varepsilon$, где ε сколь угодно мало.

Из неравенства (9) следуют неравенства $r(x, u_2) < -h$ и $(r(x, 0) \leq 0)$; из (9') следуют $u^{-k} r(x, u) > h$ и $r(x, u) > h$. Следовательно, из теоремы 1 вытекает теорема Лона.

5. Переходим к первой проблеме различения. Если $A < 0$ и $k = 1$, характеристики уравнения (4) имеют расположение а) (см. (11)). Если $A < 0$ и $k > 1$ (предполагается, что k нечетно), то, применив подстановку, логичную (7), мы придадим уравнению (4) вид

$$x dy / dx = -y^k P_1(y) / (k-1) + f_2(x, y) \quad (11)$$

(11) $(0) = 1$). Пусть $f_2(x, y) = y\varphi(x, y) + \lambda^k(x)$, где $\varphi(x, y) = [f_2(x, y) - f_2(x, 0)] / y$ и $\varphi(x, 0) = \lim_{y \rightarrow 0} \sup \varphi(x, y)$. Пусть $\ln^{(0)} x = 1$, $\ln^{(1)} x = |\ln x|$, \dots , $\ln^{(n)} x = \ln |\ln^{(n-1)} x|$; $\lambda_0(x) = \lambda(x)$, $\lambda_1(x) = \lambda(x) [\ln^{(1)} x]^{1/(k-1)}$, \dots , $\lambda_n(x) = \lambda_{n-1}(x) [\ln^{(n)} x]^{1/(k-1)}$; $\varphi_0(x, y) = \varphi(x, y)$, \dots , $\varphi_n(x, u_n) = \varphi_{n-1}(x, u_{n-1}) \ln^{(n)} x - 1 / (k-1)$; $u_0 = y$, $u_1 = u_0 [\ln^{(1)} x]^{1/(k-1)}$, \dots , $u_n = u_{n-1} [\ln^{(n)} x]^{1/(k-1)}$.

В работе (12) автор доказал, что, если существует число n , при котором

$$\lim_{x \rightarrow 0} \lambda_n(x) = 0, \quad (12)$$

кроме того, либо при малых положительных x и всех u

$$\varphi_n(x, u_n) < -h < 0, \quad (13)$$

либо

$$|\varphi_n(x, u_n)| < C\alpha(x), \quad (13')$$

где C — постоянное, а интеграл $\int_0^x \frac{\alpha(x) dx}{x \ln x \ln^{(2)} x \dots \ln^{(n)} x}$ сходится, то характеристики уравнения (11) имеют расположение а) (случай единственности). Если же при условии (12) $\varphi_n(x, u_n) > h > 0$ (при малых $x > 0$ и малых $|u|$), то характеристики имеют расположение б) (случай неединственности). Достаточность условий (13) и (13') для расположения а) в частном случае $h = 0$ была доказана также А. Ф. Андреевым (13).

Предположив, что $\lim_{x \rightarrow 0} \lambda_1(x) = 0$, автор доказал теорему:

Теорема 2. Пусть $r_1(x, u) = u^k / (k-1) - u\varphi_1(x, u)$. Если существуют положительные числа u_0, h такие, что при всех $|u| > u_0$ $u^{-k} r_1(x, u) > h$, при всех остальных значениях u $r_1(x, u) > h$, то характеристики уравнения (11) имеют расположение а). Если же существуют два значения u_1, u_2 такие, что $r_1(x, u_1) < -h$, $r_1(x, u_2) > h$, причем $u_1 < u_2$, то характеристики имеют расположение б).

Здесь, как и раньше, неравенства рассматриваются при малых положительных x (см. работу (14)).

6. Предположим, что $\lambda(x) (-\ln x)^{(k/k-1)}$ не стремится к нулю вместе с x и не имеет нуля в качестве предельной точки. Пусть $\varphi[x, \lambda(x)v] = \varphi_1(x, v)$; $\psi(x, v) = [(k-1)\varphi_1(x, v) \ln x + 1] / \lambda^{k-1}(x) \ln x$. Будем считать, как и в предыдущем пункте, что число k нечетно и $k > 1$. Предположим, что $\lim_{v \rightarrow 0} \psi(x, v) = \bar{\psi}(v)$, где $\bar{\psi}(v)$ — непрерывная функция, и пусть $q(v) =$

$$-v^k / (k-1) + k v \bar{\psi}(v) / (k-1) + 1.$$

Теорема 3. Существует по меньшей мере одно значение $v = v_0$, при котором $q(v_0) = 0$. Если при всех значениях v , отличных от v_0 , имеет место неравенство $\beta(v) = q(v) / (v - v_0) < -h < 0$, то характеристики уравнения (11) имеют расположение а). Если же существуют значения v , при которых $\beta(v) > 0$, то характеристики имеют расположение б).

Автором получено обобщение теоремы 3 для случая, когда функция $\varphi(x, v)$ при v , стремящемся к нулю, не стремится ни к какому пределу и стремится к бесконечности. Из теоремы 3, как следствие, вытекает

Теорема 4. Пусть $\phi_1(x, v) = \frac{(k-1)(\partial f_1/\partial y) \ln x + 1}{\lambda^{(k-1)}(x) \ln x}$, где y выражено через v и x по формуле $y = \lambda(x)v$. Если при всех действительных v выражение $\phi_1(x, v)$ не меняет знака и удовлетворяет неравенству $\phi_1(x, v) - 1 < -h < 0$, то характеристики уравнения (11) имеют расположение а). Если же при всех значениях v имеет место неравенство $\phi_1(x, v) - 1 > h > 0$, то характеристики имеют расположение б).

Здесь, как и раньше, неравенства рассматриваются при малых положительных x .

Теорему 4 можно рассматривать как аналог теоремы Лона для первой проблемы различения. Применяя теорему 4 к частому виду уравнения (11), а именно

$$x dy/dx = -y^k/(k-1) + y\varphi(x) + \lambda^k(x), \quad (11')$$

мы получаем весьма простой критерий различения, так как в этом случае $\phi_1(x, v) = \bar{\phi}_1(x)$ есть функция только одного переменного x и, следовательно, теорема 4 решает проблему различения для уравнения (11') во всех случаях, кроме исключительного, когда при x , стремящемся к нулю, функция $\bar{\phi}_1(x)$ имеет нуль в качестве предельной точки.

7. Переходим к третьей проблеме различения. Если $F(\varphi) \equiv 0$, то уравнение (3) перепишется в виде

$$r d\varphi/dr = f(r, \varphi)/[G(\varphi) + g(r, \varphi)], \quad (3')$$

где $G(\varphi)$ представляет собой полином $(n-1)$ -й степени от $\cos \varphi$ и $\sin \varphi$. Построим на плоскости $rO\varphi$ прямоугольник со сторонами $r=0$, $r=r_0$, $\varphi=0$ и $\varphi=2\pi$. Пусть на стороне $r=0$ дано некоторое множество точек A_i ($i=1, 2, \dots, p$), ординаты которых равны соответственно φ_i (средних чисел φ_i находятся все корни функции $G(\varphi)$, расположенные на сегменте $[0, 2\pi]$). Опишем из каждой точки A_i как из центра полукруг вправо полуплоскости и радиус каждого полукруга будем считать как угодно малым. Область, расположенную внутри прямоугольника, но вне полукругов, назовем областью E .

Теорема 5. Если существует число $\lambda > 0$, при котором в области E произведение $|f(r, \varphi)(-\ln r)^{1+\lambda}|$ ограничено сверху, то характеристики уравнения (3) имеют расположение а). Если же в области E произведение $|f(r, \varphi) \ln r|$ ограничено снизу, то характеристики имеют расположение б).

Институт математики и механики
им. В. И. Романовского
Академии наук УзССР

Поступило
23 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Немыцкий, В. В. Степанов, Качественная теория дифференциальных уравнений, М.—Л., 1949. ² М. Фроммер, Усп. матем. наук, 9, 36 (1941). ³ Н. Б. Хаймов, Уч. зап. Сталинабадск. пед. инст., № 1, 2 (1951). ⁴ В. Э. Винograd, Д. М. Гробман, Усп. матем. наук, 13, № 5, 191 (1957). ⁵ И. С. Куклес, Изв. АН УзССР, № 5, 69 (1958). ⁶ И. С. Куклес, Изв. АН УзССР, № 1, 9 (1959). ⁷ R. Lohn, Math. Zs., 44, № 3 (1938). ⁸ М. Никитара, Proc. Phys. Mat. Soc. Japan (3), 21 (1939). ⁹ G. Sansone, R. Conti, Revista Unione Math. Arg. 17 (1955). ¹⁰ И. С. Куклес, Изв. Высш. учебн. зав., Математика, № 3 (4), 11 (1958). ¹¹ F. Hartman, A. Winter, Am. J. Math., 68, № 3 (1946). ¹² И. С. Куклес, Тр. Узбекск. гос. унив., 78, 195 (1958). ¹³ А. Ф. Андреев, Вестн. Ленинградск. унив., № 13, 84 (1958). ¹⁴ И. С. Куклес, Изв. Высш. учебн. зав., Математика, № 2 (7), 91 (1959).

О. В. САРМАНОВ и В. К. ЗАХАРОВ

О СПЕКТРАХ УКРУПНЕННЫХ СТОХАСТИЧЕСКИХ МАТРИЦ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 18 V 1959)

Рассмотрим две зависимые конечные схемы событий $\{A_i\}$ и $\{B_i\}$, $i = 1, \dots, n$, с симметричной корреляционной таблицей $\{p_{ij}\}$, $i, j = 1, \dots, n$,

$$0 \leq p_{ij} = p_{ji} = P(A_i \cap B_j), \quad i, j = 1, \dots, n. \quad (1)$$

Пусть

$$p_i = P(A_i) = P(B_i) = \sum_{j=1}^n p_{ij} > 0, \quad (2)$$

ричем

$$\sum_{i,j=1}^n p_{ij} = \sum_{i=1}^n p_i = 1. \quad (3)$$

Симметризуемую стохастическую матрицу

$$\mathcal{P} = \left\{ \frac{p_{ij}}{p_i} \right\}, \quad i, j = 1, \dots, n, \quad (4)$$

будем называть матрицей данных схем событий.

Как известно, спектр собственных чисел матрицы \mathcal{P} имеет вид

$$1 \geq \frac{1}{|\lambda_1|} \geq \frac{1}{|\lambda_2|} \geq \dots \geq \frac{1}{|\lambda_{n-1}|}. \quad (5)$$

Для ортонормированной системы собственных векторов матрицы и их координат введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_0 &= (1, 1, \dots, 1); \\ \mathbf{x}_k &= (x_{k1}, x_{k2}, \dots, x_{kn}), \end{aligned} \quad k = 1, \dots, n-1. \quad (6)$$

Векторы (6) ортогональны и нормальны с весами p_1, p_2, \dots, p_n .

В принятых обозначениях спектральное разложение элементов корреляционной таблицы $\{p_{ij}\}$ имеет вид

$$p_{ij} = p_i p_j \left[1 + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{x_{ki} x_{kj}}{\lambda_k} \right], \quad i, j = 1, \dots, n. \quad (7)$$

В этой работе нас интересует спектр собственных чисел и векторов новой стохастической матрицы более низкого порядка, получаемой после укрупнения исходных вероятностных схем событий, т. е. после объединения нескольких событий A_i (и одновременно событий B_i с соответствующими номерами) в одно событие.

Любое укрупнение схем можно выполнить в несколько этапов, каждый из которых состоит в объединении двух событий в одно, поэтому достаточно рассмотреть такое простейшее укрупнение. Не ограничивая общ-

ности, будем предполагать, что укрупнение состоит в объединении первых двух событий, так что конечные схемы из $n-1$ событий, полученные после укрупнения, имеют вид

$$\{A'_1 = A_1 \cup A_2, A_3, \dots, A_n\}, \quad \{B'_1 = B_2 \cup B_2, B_3, \dots, B_n\}.$$

1. Укрупнение корреляционной таблицы $\{p_{ij}\}$ происходит по следующей схеме:

$$\left(\begin{array}{|c|c|} \hline \begin{array}{cc} p_{11} & p_{12} \\ p_{12} & p_{22} \end{array} & \begin{array}{cc} p_{13} & \dots & p_{1n} \\ p_{23} & \dots & p_{2n} \end{array} \\ \hline \hline \begin{array}{cc} p_{13} & p_{23} \end{array} & p_{33} \dots p_{3n} \\ \hline \dots & \dots \\ \hline \begin{array}{cc} p_{1n} & p_{2n} \end{array} & p_{3n} \dots p_{nn} \\ \hline \end{array} \right) \rightarrow \begin{pmatrix} p'_{11} & p'_{13} & \dots & p'_{1n} \\ p'_{13} & p_{33} & \dots & p_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ p'_{1n} & p_{3n} & \dots & p_{nn} \end{pmatrix},$$

где $p'_{11} = p_{11} + 2p_{12} + p_{22}$, $p'_{13} = p_{13} + p_{23}$, \dots , $p'_{1n} = p_{1n} + p_{2n}$, причем суммы элементов первой строки (и первого столбца) укрупненной таблицы равны $p_1 + p_2$, а суммы элементов прочих строк имеют старые значения p_3, p_4, \dots, p_n .

Пусть $1, \frac{1}{\lambda'_1}, \frac{1}{\lambda'_2}, \dots, \frac{1}{\lambda'_{n-2}}$ есть спектр собственных чисел укрупненной стохастической матрицы, а векторы

$\mathbf{X}_0 = (1, 1, \dots, 1)$, $\mathbf{X}_k = (X_{k1}, X_{k3}, \dots, X_{kn})$, $k = 1, \dots, n-2$, (6') образуют систему ее собственных векторов, ортогональных и нормальных с весами $p_1 + p_2, p_3, \dots, p_n$.

Для элементов укрупненной корреляционной таблицы должны быть справедливы следующие спектральные разложения:

$$\begin{aligned} p'_{11} &= (p_1 + p_2)^2 \left[1 + \sum_{k=1}^{n-2} \frac{X_{k1}^2}{\lambda'_k} \right], \quad p'_{1s} = (p_1 + p_2) p_s \left[1 + \sum_{k=1}^{n-2} \frac{X_{k1} X_{ks}}{\lambda'_k} \right], \\ p_{ij} &= p_i p_j \left[1 + \sum_{k=1}^{n-2} \frac{X_{ki} X_{kj}}{\lambda'_k} \right], \quad i, j, s = 3, \dots, n. \end{aligned} \quad (8)$$

С другой стороны, для этих же элементов верны старые спектральные разложения (7) при $i, j = 3, \dots, n$ и получаемые из старых по формулам

$$p'_{11} = p_{11} + 2p_{12} + p_{22}, \quad p'_{1s} = p_{1s} + p_{2s}, \quad s = 3, \dots, n,$$

так что

$$\begin{aligned} p'_{11} &= (p_1 + p_2)^2 \left[1 + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{(p_1 x_{k1} + p_2 x_{k2})^2}{(p_1 + p_2)^2 \lambda_k} \right], \\ p'_{1s} &= (p_1 + p_2) p_s \left[1 + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{(p_1 x_{k1} + p_2 x_{k2}) x_{ks}}{(p_1 + p_2) \lambda_k} \right], \\ p_{ij} &= p_i p_j \left[1 + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{x_{ki} x_{kj}}{\lambda_k} \right], \quad i, j, s = 3, \dots, n. \end{aligned} \quad (9)$$

2. Приравнявая два различных выражения (8) и (9) для элементов укрупненной таблицы, пользуясь ортонормированностью систем векторов (6) и (6') с соответствующими весами, можно получить однозначные выражения всех неизвестных величин, получающихся после укрупнения, т. е. величин $1/\lambda'_j$, $j = 1, \dots, n-2$, и координат векторов (6') через старые элементы спектра $1/\lambda_i$, $i = 1, \dots, n-1$, и координаты векторов (6).

При этом получается следующее утверждение:

Основная теорема. Собственные числа $1/\lambda'_i$, $i = 1, \dots, n-2$, укрупненной стохастической матрицы всегда являются средними взвешенными из собственных чисел $1/\lambda_i$, $1/\lambda_{i+1}, \dots, 1/\lambda_{n-1}$ исходной матрицы \mathcal{P} , т. е.

$$\frac{1}{\lambda'_i} = \sum_{k=i}^{n-1} \frac{a_{ik}^2}{\lambda_k}, \quad (10)$$

причем сумма неотрицательных весов a_{ik}^2 всегда равна единице:

$$\sum_{k=i}^{n-1} a_{ik}^2 = 1. \quad (11)$$

Заметим, что в процессе доказательства получаются явные выражения для a_{ik}^2 , не зависящие от $1/\lambda_1, 1/\lambda_2, \dots, 1/\lambda_{n-1}$; например, для a_{11}^2 получается выражение

$$a_{11}^2 = 1 - \frac{p_1 p_2}{p_1 + p_2} (x_{11} - x_{12})^2. \quad (12)$$

Из (11) и (12) вытекает

Следствие 1. Если первые две координаты первого собственного вектора исходной матрицы одинаковы ($x_{11} = x_{12}$), то

$$\frac{1}{\lambda'_1} = \frac{1}{\lambda_1}, \quad (13)$$

т. е. максимальный коэффициент корреляции (см. (1, 2)) после укрупнения остается неизменным и при укрупнении таких схем не происходит потери информации о зависимости между схемами событий (как показано в (1), из условия $1/\lambda_1 = 0$ следует независимость схем событий, т. е. $1/\lambda_1$ дает исчерпывающую информацию о зависимости между схемами).

Следствие 2. Если $p_1 x_{11} + p_2 x_{12} = 0$, а все $x_{ij} = 0$, $j = 3, \dots, n$, то $1/\lambda'_1 = 1/\lambda_2$ и, кроме того, $1/\lambda'_s = 1/\lambda_{s+1}$, $s = 2, \dots, n-2$, т. е. максимальный коэффициент корреляции $1/\lambda'_i$ укрупненных схем в этом случае совпадает со вторым собственным числом матрицы \mathcal{P} , и, более того, спектр укрупненной матрицы получается из спектра исходной матрицы выбрасыванием $1/\lambda_1$.

Следствие 3. Теорема показывает, что отрезок минимальной длины, содержащий все собственные числа $1/\lambda'_1, 1/\lambda'_2, \dots, 1/\lambda'_{n-2}$ укрупненной матрицы лежит в пределах отрезка, содержащего все $1/\lambda_i$ исходной матрицы; поэтому если все $1/\lambda_i$ одного знака, то и все $1/\lambda'_i$ того же знака, и полной потери информации о зависимости между схемами при укрупнении их не происходит (т. е. $1/\lambda'_1$ не может обратиться в нуль).

Следствие 4. Если все $\lambda_i = \lambda$, то и после укрупнения все $\lambda'_j = \lambda$ ($i = 1, \dots, n-1$; $j = 1, \dots, n-2$).

Это очевидные следствия формул (10) и (11).

Замечание. Из экстремального смысла собственных чисел, как условных максимумов квадратичных форм с матрицей $\{p_{ij}\}$, следует неравенство

$$\frac{1}{|\lambda'_i|} \leq \frac{1}{|\lambda_i|}, \quad i = 1, \dots, n-2. \quad (14)$$

Это же неравенство следует и из формулы (10), хотя, конечно, утверждение теоремы гораздо содержательнее неравенства (14).

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
15 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. В. Сарманов, ДАН, 120, № 4 (1958). ² О. В. Сарманов, ДАН, 121, № 1 (1958).

В. Б. УВАРОВ

О НЕКОТОРЫХ СЛУЧАЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОБСТВЕННОЙ ФУНКЦИИ И УРАВНЕНИЯ ПО СПЕКТРАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 21 V 1959)

Введение. Рассмотрим дифференциальное уравнение второго порядка заданное на интервале $(0, \infty)$:

$$\varphi''(x, \lambda) + \lambda \varphi(x, \lambda) = q(x) \varphi(x, \lambda) \quad (1)$$

с начальными условиями

$$\varphi(0, \lambda) = h_1, \quad \varphi'(0, \lambda) = h_2. \quad (2)$$

Известно, что для каждой суммируемой на любом конечном интервале $q(x)$ при фиксированных h_1 и h_2 существует по крайней мере одна неубывающая функция $\rho(\lambda)$ ($-\infty < \lambda < \infty$) такая, что для каждой функции $f(x) \in L_2(0, \infty)$ функции

$$E_n(\lambda) = \int_0^n f(x) \varphi(x, \lambda) dx$$

сходятся в среднем квадратичном по мере $\rho(\lambda)$ к некоторой функции $E(\lambda)$, т. е.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} [E(\lambda) - E_n(\lambda)]^2 d\rho(\lambda) = 0.$$

При этом имеет место равенство Парсеваля

$$\int_{-\infty}^{\infty} E^2(\lambda) d\rho(\lambda) = \int_0^{\infty} f^2(x) dx. \quad (3)$$

Функция $\rho(\lambda)$ называется спектральной функцией уравнения (1) при условиях (2).

В данной работе, являющейся развитием работы (5), рассматривается следующая задача.

Задана спектральная функция $\rho(\lambda)$ и соответствующая ей собственная функция $\varphi(x, \lambda)$. Пусть новая спектральная функция $\rho_{l,k}(\lambda)$ связана с $\rho(\lambda)$ соотношением

$$d\rho_{l,k}(\lambda) = \frac{\prod_{j=1}^l (\lambda - \alpha_j)}{\prod_{j=1}^k (\lambda - \beta_j)} d\rho(\lambda). \quad (4)$$

Требуется построить с помощью $\varphi(x, \lambda)$ и $\rho(\lambda)$ собственную функцию $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$, соответствующую спектральной функции $\rho_{l,k}(\lambda)$, и найти уравнение, которому она удовлетворяет.

Заметим, что указанная проблема была решена для полубесконечного спектра в некоторых частных случаях в работе (2).

В § 3 рассмотрена классическая задача Штурма — Лиувилля.

§ 1. Построение собственных функций $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$ и уравнения для них. Положим

$$\phi(x, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varphi(x, \mu) d\rho(\mu)}{\mu - \lambda}. \quad (5)$$

Известно, что $\phi(x, \lambda)$ удовлетворяет уравнению (1) (см. (3)). Назовем функцию $\phi(x, \lambda)$ функцией второго рода по отношению к $\varphi(x, \lambda)$. Пусть спектральная функция $\rho_{l,k}(\lambda)$ связана с $\rho(\lambda)$ соотношением (4); $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$ — соответствующая ей собственная функция; $\Psi_{l,k}(x, \lambda)$ — функция второго рода для нее, т. е.

$$\Psi_{l,k}(x, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi_{l,k}(x, \mu) d\rho_{l,k}(\mu)}{\mu - \lambda}. \quad (6)$$

Тогда $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$ и $\Psi_{l,k}(x, \lambda)$ удовлетворяют уравнению

$$y(x, \lambda) = y(x_1, \lambda) + y'(x_1 - 0, \lambda)(x - x_1) - \int_{x_1}^x [\lambda - q_{l,k}(z)] y(z, \lambda) dm(z). \quad (7)$$

$\Phi_{l,k}(x, \lambda)$ удовлетворяет, кроме того, начальным условиям вида

$$\Phi_{l,k}(x, \lambda) = \bar{h}_1, \quad \Phi'_{l,k}(x_1 - 0, \lambda) = \bar{h}_2. \quad (8)$$

При $x > 0$

$$\begin{aligned} q_{l,k}(x) &= \alpha_l + \Phi_{l-1,k}(x, \alpha_l) \frac{d^2}{dx^2} \left[\frac{1}{\Phi_{l-1,k}(x, \alpha_l)} \right] = \\ &= \beta_k + \Psi_{l,k-1}(x, \beta_k) \frac{d^2}{dx^2} \left[\frac{1}{\Psi_{l,k-1}(x, \beta_k)} \right], \end{aligned} \quad (9)$$

$m(x) = m(0) + x$.

Пусть $h_1 \neq 0$. Если $l < k$, то $x_1 \leq 0$, причем при $x \leq 0$ $q(x) = 0$, а $m(x)$ — кусочно-постоянная функция со скачками $m_i = m(x_i + 0) - m(x_i - 0)$ в точках $x = x_i$ ($x_p = 0$). «Массы» m_i и расстояния между ними $l_i = x_{i+1} - x_i$ находятся из разложения величины $\Phi_{l,k}(+0, -\lambda)/\Phi'_{l,k}(+0, -\lambda)$ в непрерывную дробь. Это разложение имеет вид

$$\frac{\Phi_{l,k}(+0, -\lambda)}{\Phi'_{l,k}(+0, -\lambda)} = \frac{1}{m_p \lambda} + \frac{1}{l_{p-1}} + \dots + \frac{1}{m_1 \lambda} + \text{const}. \quad (10)$$

Если $l \geq k$, то $x_1 = 0$, и при $x \rightarrow 0$ $q_{l,k}(x)$ имеет особенность типа $\frac{(l-k)(l-k-1)}{x^2}$, а $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$ при $x \rightarrow 0$ ведет себя как cx^{l-k} , где c не зависит от λ .

Напишем явное выражение для $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$ при $x \geq 0$:

$$\Phi_{l,k}(x, \lambda) = \quad (11)$$

$$\frac{1}{\prod_{j=1}^l (\lambda - \alpha_j)} \begin{vmatrix} \psi(x, \beta_1) & \psi'(x, \beta_1) & \dots & \psi^{(k+l)}(x, \beta_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi(x, \beta_k) & \psi'(x, \beta_k) & \dots & \psi^{(k+l)}(x, \beta_k) \\ \varphi(x, \alpha_1) & \varphi'(x, \alpha_1) & \dots & \varphi^{(k+l)}(x, \alpha_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi(x, \alpha_l) & \varphi'(x, \alpha_l) & \dots & \varphi^{(k+l)}(x, \alpha_l) \\ \varphi(x, \lambda) & \varphi'(x, \lambda) & \dots & \varphi^{(k+l)}(x, \lambda) \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} \psi(x, \beta_1) & \psi'(x, \beta_1) & \dots & \psi^{(k+l-1)}(x, \beta_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi(x, \beta_k) & \psi'(x, \beta_k) & \dots & \psi^{(k+l-1)}(x, \beta_k) \\ \varphi(x, \alpha_1) & \varphi'(x, \alpha_1) & \dots & \varphi^{(k+l-1)}(x, \alpha_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi(x, \alpha_l) & \varphi'(x, \alpha_l) & \dots & \varphi^{(k+l-1)}(x, \alpha_l) \end{vmatrix}$$

Выражение для $\Psi_{l,k}(x, \lambda)$ получается из формулы (11) заменой $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$ на $\varphi(x, \lambda)$ и $\prod_{j=1}^l (\lambda - \alpha_j)$ на $\prod_{j=1}^k (\lambda - \beta_j)$ соответственно.

Функции $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$ и $\Psi_{l,k}(x, \lambda)$ удовлетворяют рекуррентным соотношениям

$$(\lambda - \alpha_l) \Phi_{l,k}(x, \lambda) = \Phi_{l-1,k}(x, \alpha_l) \frac{d}{dx} \left[\frac{\Phi_{l-1,k}(x, \lambda)}{\Phi_{l-1,k}(x, \alpha_l)} \right]; \quad (1)$$

$$\Phi_{l,k}(x, \lambda) = \Psi_{l,k-1}(x, \beta_k) \frac{d}{dx} \left[\frac{\Phi_{l,k-1}(x, \lambda)}{\Psi_{l,k-1}(x, \beta_k)} \right]; \quad (1)$$

$$\Psi_{l,k}(x, \lambda) = \Phi_{l-1,k}(x, \alpha_l) \frac{d}{dx} \left[\frac{\Psi_{l-1,k}(x, \lambda)}{\Phi_{l-1,k}(x, \alpha_l)} \right]; \quad (1)$$

$$(\lambda - \beta_k) \Psi_{l,k}(x, \lambda) = \Psi_{l,k-1}(x, \beta_k) \left[\frac{\Psi_{l,k-1}(x, \lambda)}{\Psi_{l,k-1}(x, \beta_k)} \right]. \quad (1)$$

Пользуясь уравнением для $\varphi(x, \lambda)$ и $\phi(x, \lambda)$, формулы для $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$ и $\Psi_{l,k}(x, \lambda)$ можно упростить, заменив в детерминантах всюду $\varphi^{(2p)}(x, \lambda)$ на $(-\lambda)^p \varphi(x, \lambda)$ и $(-\lambda)^p \phi(x, \lambda)$, а $\varphi^{(2p+1)}(x, \lambda)$ и $\phi^{(2p+1)}(x, \lambda)$ на $(-\lambda)^p \varphi'(x, \lambda)$ и $(-\lambda)^p \phi'(x, \lambda)$. Обобщение формул для $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$ и $\Psi_{l,k}(x, \lambda)$ на случай совпадающих значений α_j или β_j не представляет труда.

С помощью выражений для $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$ и $\Psi_{l,k}(x, \lambda)$ в данной работе доказывается, что если $\rho_{l,k}(\lambda)$ — неубывающая функция, то $\varphi(x, \lambda)$, $\phi(x, \lambda)$ и $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$, $\Psi_{l,k}(x, \lambda)$ не имеют нулей при любом значении λ , лежащем вне спектра.

Для спектральной функции $\rho_{l,k}(\lambda)$ не выполняется равенство Парсеваля в виде

$$E(\lambda) = \int_{x_1}^{\infty} f(x) \Phi_{l,k}(x, \lambda) dm(x), \quad \int_{-\infty}^{\infty} E^2(\lambda) d\rho_{l,k}(\lambda) = \int_{x_1}^{\infty} f^2(x) dm(x). \quad (3)$$

(Предполагается, что $\int_{x_1}^{\infty} f^2(x) dm(x)$ существует.)

§ 2. Пример. Пусть $\varphi(x, \lambda) = \cos \sqrt{\lambda} x$. Тогда $\rho(\lambda) = \frac{2}{\pi} \sqrt{\lambda}$ при $\lambda \geq 0$, $\rho(\lambda) = 0$ при $\lambda < 0$, $\phi(x, \lambda) = e^{-\sqrt{-\lambda} x} / \sqrt{-\lambda}$.

С помощью формулы (11) легко получить, что если спектральная функция $\rho_k(\lambda)$ связана с $\rho(\lambda)$ соотношением

$$d\rho_k(\lambda) = \frac{d\rho(\lambda)}{Q(\lambda)}, \quad \text{где } Q(\lambda) = \prod_{j=1}^k (\lambda - \lambda_j),$$

то соответствующая ей собственная функция $\Phi_k(x, \lambda)$ имеет вид

$$\Phi_k(x, \lambda) = \frac{1}{2} \left[e^{i\sqrt{\lambda}x} \prod_{j=1}^k (i\sqrt{\lambda} + \sqrt{-\lambda_j}) + e^{-i\sqrt{\lambda}x} \prod_{j=1}^k (-i\sqrt{\lambda} + \sqrt{-\lambda_j}) \right], \quad (x \geq 0). \quad (16)$$

Этот пример был рассмотрен в работе (2), где использовалась теорема Маркова:

Пусть $Q(\lambda)$ — полином с вещественными коэффициентами и не имеющий нулей при $\lambda > 0$. Тогда его однозначно можно представить в виде

$$\lambda Q(\lambda) = A^2(\lambda) + \lambda B^2(\lambda), \quad (17)$$

де $A(\lambda)$ и $B(\lambda)$ — полиномы, нули которых неотрицательны и перемещаются.

В работе (2) показывается, что

$$A(\lambda) = \Phi'_k(+0, \lambda), \quad B(\lambda) = \Phi_k(+0, \lambda). \quad (18)$$

Сравнивая формулу (18) с формулой (16), получаем в качестве побочного результата явное выражение для полиномов $A(\lambda)$ и $B(\lambda)$

$$A(\lambda) = \frac{i\sqrt{\lambda}}{2} \left[\prod_{j=1}^k (i\sqrt{\lambda} + \sqrt{-\lambda_j}) - \prod_{j=1}^k (-i\sqrt{\lambda} + \sqrt{-\lambda_j}) \right]; \quad (19)$$

$$B(\lambda) = \frac{1}{2} \left[\prod_{j=1}^k (i\sqrt{\lambda} + \sqrt{-\lambda_j}) + \prod_{j=1}^k (-i\sqrt{\lambda} + \sqrt{-\lambda_j}) \right]. \quad (20)$$

§ 3. Классическая задача Штурма—Лиувилля. Пусть $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$ удовлетворяет уравнению (1) с начальными условиями (2) и граничными условиями

$$\varphi(b, \lambda) + H\varphi'(b, \lambda) = 0. \quad (21)$$

Собственные функции $\Phi_{l,k}(x, \lambda)$, соответствующие спектральной функции $\rho_{l,k}(\lambda)$, получаются при $0 \leq x \leq b$ по формулам § 1 и удовлетворяют уравнению (7) до $x = x_n \geq b$, а также граничным условиям типа

$$\Phi_{l,k}(x_n, \lambda) + \bar{H}\Phi'_{l,k}(x_n + 0, \lambda) = 0. \quad (22)$$

Если $H = 0$, то $x_n = b$; если же $H \neq 0$, то $x_n \geq b$, причем при $x > b$ уравнении (7) $q_{l,k}(x) = 0$, а $m(x)$ — ступенчатая функция. «Массы» $= m(x_i + 0) - m(x_i - 0)$ и расстояния между ними $l_i = x_{i+1} - x_i$ находятся из разложения в непрерывную дробь величины $\Phi_{l,k}(b, \lambda)/\Phi_{l,k}(b - 0, \lambda)$, которое имеет тот же вид, что и приведенный в § 1.

Выражаю благодарность И. М. Гельфанду за указание интересной работы, а также А. А. Самарскому за ряд замечаний.

Поступило
19 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Гельфанд, Б. М. Левитан, Изв. АН СССР, сер. матем., 15, № 4 (1951). ² М. Г. Крейн, ДАН, 93, № 4 (1953). ³ Б. М. Левитан, ДАН, 82, № 5 (1952). ⁴ Б. М. Левитан, Разложение по собственным функциям, Л., 1950. В. Б. Уваров, ДАН, 126, № 1 (1959).

И. А. ШВЕДОВ

ПРОЕКЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ И ПОЛНОТА ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 18 V 1959)

Введенное П. С. Александровым ⁽¹⁾ понятие проекционного спектра заложило основу метода аппроксимации пространств симплициальными комплексами. В настоящей заметке этот метод применяется к исследованию вопроса о взаимной связи между семействами открытых покрытий топологического пространства и его расширениями.

Определение 1. Семейство Σ покрытий * пространства ** R мы будем называть Σ -системой, если звезды любой точки $x \in R$ относительно покрытий из Σ образуют базу окрестностей этой точки. Пространство R вместе с заданной на нем Σ -системой Σ будет называться Σ -пространством и обозначаться символом ΣR .

Пусть R' — какое-либо расширение пространства R . Открытое в R множество $O(v)$ на R' назовем продолжением открытого множества $v \subseteq R$, если $O(v) = R' \setminus [R \setminus v]$, где $[R \setminus v]$ есть замыкание в R' множества $R \setminus v$. Пространство R' называют правильным расширением пространства R , если продолжения на R' открытых в R множеств образуют базу в R' ⁽¹⁾.

Продолжением на R' покрытия (семейства покрытий) будем называть систему продолжений элементов этого покрытия (семейства). При этом продолжение покрытия (Σ -системы) может уже не быть покрытием (Σ -системой).

Определение 2. Σ -пространство $\Sigma R'$ называется Σ -расширением Σ -пространства ΣR , если: 1) R' — расширение R ; 2) продолжение на R' семейства Σ совпадает с Σ -системой Σ' .

Замечание. Если $\Sigma R'$ есть Σ -расширение Σ -пространства ΣR , то R' необходимо является правильным расширением R .

Определение 3. Σ -пространство ΣR называется полным, если оно не имеет отличных от самого себя Σ -расширений. Полное Σ -расширение данного Σ -пространства будем называть его пополнением.

Теорема 1. Всякое Σ -пространство обладает и притом единственным пополнением.

Чтобы наметить путь к доказательству этой теоремы и сформулировать основные результаты, нам потребуется ряд новых понятий. Прежде всего, условимся считать каждое покрытие пространства R снабженным строением симплициального комплекса, т. е. будем предполагать, что данный конечный набор элементов покрытия образует симплекс, если пересечение этих элементов непусто. Тем самым любое покрытие отождествляется нами с его нервом. Кроме того, для каждой пары покрытий α и β пространства R определим проекцию π_α^β покрытия β в покрытие α и именно: всякому элементу $e_\beta \in \beta$ поставим в соответствие совокупность

* Под покрытием здесь всюду понимается открытое покрытие (любой мощности).

** Все рассматриваемые здесь пространства суть T_1 -пространства.

элементов покрытия α , содержащих множество e_β . Если при этом β пусто в α , то проекция π_α^β любого элемента из β пуста.

Определение 4. Семейство Σ покрытий, Σ -пространства ΣR , рассматриваемое вместе с проекциями этих покрытий, будем называть открытым спектром данного Σ -пространства.

Дадим теперь определение абстрактного проекционного спектра.

Определение 5. Совокупность Σ симплициальных комплексов β, γ, \dots называется спектром при выполнении следующих условий: 1) для каждой пары комплексов α и β из Σ определена проекция комплекса β в α , т. е. каждому симплексу $t_\beta^\beta \in \beta$ поставлено в соответствие некоторое (возможно, пустое) множество $\pi_\alpha^\beta t_\beta^\beta$ вершин комплекса α , обладающее тем свойством, что любое его непустое конечное подмножество образует в α симплекс; 2) каковы бы ни были комплексы β, γ, \dots из Σ и вершина $e_\gamma \in \gamma$, $\pi_\alpha^\beta(\pi_\gamma^\beta e_\gamma) \subseteq \pi_\alpha^\gamma e_\gamma$.

Замечание. Всякий спектр Σ представляет собой частично упорядоченное множество. Считается, что комплекс β следует в Σ за α , если проекция $\pi_\alpha^\beta e_\beta$ любой вершины $e_\beta \in \beta$ пуста. При этом любая конфинальная часть спектра также является спектром.

Нетрудно проверить, что открытый спектр Σ всякого Σ -пространства отвечает всем требованиям определения спектра.

С каждым абстрактным спектром Σ связано некоторое топологическое пространство $\check{\Sigma}$, называемое пределом данного спектра. Точками этого пространства являются нити спектра Σ .

Определение 6. Множество ξ вершин, взятых из комплексов спектра Σ , называется нитью, если оно обладает следующими свойствами: а) при любом $\alpha \in \Sigma$ множество $\xi_\alpha = \xi \cap \alpha$ непусто; б) каковы бы ни были α, β из Σ , $\pi_\alpha^\beta \xi_\beta \subseteq \xi_\alpha$; в) для любого конечного набора вершин $e_{\alpha_1}, \dots, e_{\alpha_s}$ из ξ в Σ существует такой комплекс $\alpha_0(e_{\alpha_1} \dots e_{\alpha_s})$, что для каждой вершины e_{α_i} из ξ_{α_i} выполнено соотношение $\pi_{\alpha_0}^{\alpha_i} e_{\alpha_i} \in e_{\alpha_0}$, $i = 1, 2, \dots, s$.

Каждая вершина e_α , выбранная из произвольного комплекса α спектра, определяет во множестве всех нитей $\check{\Sigma}$ подмножество $O(e_\alpha)$, состоящее из нитей, содержащих в числе своих элементов вершину e_α . Система множеств $\{O(e_\alpha) \mid e_\alpha \in \alpha, \alpha \in \Sigma\}$ принимается за базу открытых множеств пространства $\check{\Sigma}$. При этом можно показать, что $\check{\Sigma}$ является T_1 -пространством.

Так как всякая нить включает в себя не менее одной вершины из каждого комплекса $\alpha \in \Sigma$, то совокупность открытых множеств $\{O(e_\alpha) \mid e_\alpha \in \alpha\}$ покрывает $\check{\Sigma}$. Тем самым Σ порождает на своем предельном пространстве $\check{\Sigma}$ некоторое семейство покрытий, являющееся, как легко убедиться, системой. Согласно сказанному, предел $\check{\Sigma}$ всякого спектра Σ представляет собой «естественное» Σ -пространство.

Оказываются справедливыми следующие предложения, первые два из которых доказывают теорему 1.

Теорема 2. Предел всякого спектра есть полное Σ -пространство.

Теорема 3. Предел $\check{\Sigma}$ открытого спектра Σ произвольного Σ -пространства ΣR содержит все Σ -расширения этого пространства, будучи расширением каждого из них.

Теорема 4. Предельные пространства спектра и любой его конфинальной части гомеоморфны.

Теорема 5. Предел полного открытого спектра произвольного пространства гомеоморфен этому пространству (под полным открытым спектром пространства понимается спектр, состоящий из всевозможных покрытий).

Довольно простым следствием этих теорем является следующее утверждение.

Теорема 6. *Каково бы ни было правильное расширение R' произвольного пространства R , в R и R' существуют такие Σ -системы Σ и Σ' , что $\Sigma'R'$ есть пополнение Σ -пространства ΣR .*

Направленную Σ -систему, состоящую из конечных покрытий, рассматриваемую вместе с проекциями этих покрытий, мы будем называть K -спекром.

Теорема 7. *Пусть R — произвольное пространство.*

1) *Предел всякого K -спектра, заданного на R , есть правильное бикompактное расширение пространства R .*

2) *Каково бы ни было правильное бикompактное расширение пространства R , в R можно построить K -спектр, пределом которого будет исходное расширение.*

3) *Два K -спектра обладают гомеоморфными пределами тогда и только тогда, когда они конфинально эквивалентны, т. е. когда они являются конфинальными частями некоторого третьего спектра.*

В дополнение к этой теореме укажем, что бикompактное расширение Уолмана ωR пространства R есть предел спектра, состоящего из всевозможных конечных покрытий R .

Заметим также, что если Σ — какая-либо направленная Σ -система пространства R , а Σ_0 — семейство всех конечных покрытий R , в каждое из которых можно вписать некоторое покрытие из Σ , то $R \subseteq \check{\Sigma} \subseteq \check{\Sigma}_0$, где $\check{\Sigma}$ и $\check{\Sigma}_0$ — пределы спектров Σ и Σ_0 , причем $\check{\Sigma}$ совпадает с пересечением * продолжений на $\check{\Sigma}_0$ покрытий из Σ .

Наличие в каждом Σ -пространстве достаточно густой сети покрытий позволяет ввести понятие полноты такого пространства с точки зрения сходимости в нем фундаментальных систем.

Определение 7. Система множеств $M = \{M_\lambda\}$ пространства называется фундаментальной, если для произвольного конечного набора покрытий $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_s$ из Σ в семействе Σ найдется такое покрытие β , что совокупность $C_\beta(M)$ элементов β , каждый из которых содержит некоторое $M_\lambda \in M$, непуста и лежит в одном из элементов покрытия $\alpha_i, i = 1, 2, \dots, s$.

Мы говорим, что фундаментальная система $M = \{M_\lambda\}$ сходится к точке $x \in R$, если каждая окрестность точки x содержит некоторое $M_\lambda \in M$.

Теорема 8. *Σ -пространство не имеет Σ -расширений (кроме самого) в том и только том случае, когда в нем сходится всякая фундаментальная система,*

В заключение необходимо отметить, что многие из приведенных здесь результатов являются обобщением соответствующих теорем Ю. М. Смирнова о равномерных пространствах, т. е. Σ -пространств, открытый спектр которых представляет собой равномерную структуру (см. ⁽³⁾ или ⁽⁴⁾).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Alexandroff, Ann. of Math., (2) 30, 101 (1928). ² П. С. Александров, Тр. Моск. матем. общ., 4, 405 (1955). ³ Ю. М. Смирнов, Тр. Моск. матем. общ., 4, 421 (1955). ⁴ Ю. М. Смирнов, ДАН, 91, № 6, 1281 (1953).

* Телом системы множеств называется теоретико-множественное объединение множеств.

ЧЖАО ЧЖЭН

РЕШЕНИЕ ОБОБЩЕННОЙ ЗАДАЧИ РИМАНА — ГИЛЬБЕРТА МЕТОДОМ РАЗЛОЖЕНИЯ В РЯД

(Представлено академиком И. Н. Векүа 12 V 1959)

1. Пусть D — $(m+1)$ -связная область на плоскости $z = x + iy$ и $\Gamma = \sum_{j=0}^m \Gamma_j$ — ее граница, состоящая из простых замкнутых не пересекающихся друг друга H -непрерывных кривых, причем Γ_0 содержит в себе все остальные. Рассмотрим следующую задачу:

Задача А⁽¹⁾. Найти регулярное в D и непрерывное в $D + \Gamma$ решение уравнения

$$\frac{\partial W(z)}{\partial \bar{z}} + A(z) \overline{W(z)} = 0, \quad z \in D, \quad \frac{\partial}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (1)$$

которое удовлетворяет граничному условию

$$\operatorname{Re} [\overline{\lambda(t)} W(t)] = \gamma(t), \quad t \in \Gamma, \quad (2)$$

где $\lambda(t) = \alpha(t) + i\beta(t)$, $|\lambda(t)| \neq 0$, можно считать, что $|\lambda(t)| = 1$; $\alpha(t)$, $\beta(t)$, $\gamma(t)$ — заданные действительные функции, непрерывные в смысле Гельдера; $A(z)$ принадлежит $L_p(\bar{D})$, $p > 2$.

Эта задача в общем виде изучена И. Н. Векүа. Им установлены необходимые и достаточные условия разрешимости, а также найдены признаки существования и единственности решения (1-3).

В настоящей работе мы указываем способ построения решения задачи, используя для этой цели некоторую полную систему частных решений сопряженного уравнения

$$\frac{\partial W^*(z)}{\partial \bar{z}} - \overline{A(z)} \overline{W^*(z)} = 0. \quad (3)$$

2. Начнем рассмотрение со случая $n > m-1$, где n — индекс задачи. В работе (3) рассмотрена еще задача В, т. е. задача А при следующих дополнительных условиях:

$$W(z_j) = a_{2j-1} + ia_{2j}, \quad j = 1, 2, \dots, k;$$

$$\overline{\lambda(t_j)} W(t_j) = ia_{2k+j} + \gamma(t_j), \quad j = 1, 2, \dots, k';$$

где $2k + k' = 2n + 1 - m$; z_j и t_j — фиксированные точки внутри D и на ее границе соответственно; a_j — заданные действительные константы.

В работе (3) доказано, что задача В всегда имеет решение, притом единственное, и оно может быть представлено в виде

$$W(z) = W_*(z) + \sum_{p=1}^{2n+1-m} a_p \hat{W}_p(z). \quad (4)$$

где $W_*(z)$ — частное решение задачи В, когда все $a_j = 0$, т. е.

$$W_*(z_j) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, k, \\ \overline{\lambda(t_j)} W_*(t_j) = \gamma(t_j), \quad j = 1, 2, \dots, k',$$

а $\hat{W}_p(z)$ — некоторая система решений однородной задачи А.

В дальнейшем мы будем заниматься построением частного решения W_* .

Прежде всего мы построим формулу, позволяющую строить все решения уравнения (1), удовлетворяющие условиям (5). С этой целью мы будем полином вида

$$P_k(z, \zeta, z_1, \dots, z_k) = \sum_{j=1}^k \frac{(z - z_1) \dots (z - z_{j-1})(z - z_{j+1}) \dots (z - z_k)}{(z_j - z_1) \dots (z_j - z_{j-1})(z_j - z_{j+1}) \dots (z_j - z_k)} \frac{1}{\zeta - z}$$

и рассмотрим интегральное уравнение

$$W(z) - \frac{1}{\pi} \int_D A(\zeta) \overline{W(\zeta)} \left[\frac{1}{\zeta - z} - P_k(z, \zeta, z_1, \dots, z_k) \right] d\bar{\zeta} d\eta = \Phi(z), \quad (8)$$

где допустим, что $\Phi(z)$ — голоморфная функция, удовлетворяющая условиям $\Phi(z_j) = 0$ ($j = 1, 2, \dots, k$).

Как доказано в работе (2), уравнение (8) эквивалентно уравнению (1) и условиям (5). Кроме того, оно имеет решение при любой непрерывной правой части, причем решение имеет вид

$$W(z) = \Phi(z) + \iint_D \Gamma_1(z, \sigma) \Phi(\sigma) d\sigma + \iint_D \Gamma_2(z, \sigma) \overline{\Phi(\sigma)} d\sigma. \quad (9)$$

Функцию $\Phi(z)$ можно представить в виде

$$\Phi(z) = \prod_{j=1}^k (z - z_j) \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{W(t)}{\prod_{j=1}^k (t - z_j)(t - z)} dt. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (9), получим формулу, представляющую всякое решение $W(z)$ уравнения (1), удовлетворяющее условиям (5):

$$W(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \Omega_1(z, t) W(t) dt - \Omega_2(z, t) \overline{W(t)} d\bar{t}, \quad (11)$$

ядра этой формулы $\Omega_1(z, t)$ и $\Omega_2(z, t)$ зависят только от коэффициентов уравнения (1), от области D и от точек z_1, z_2, \dots, z_k .

Из граничного условия (2) следует

$$W_*(t) = \lambda(t) [\gamma(t) + i\chi(t)], \quad (12)$$

где $\chi(t)$ — некоторая действительная непрерывная функция. Она всегда существует и непрерывна по Гельдеру (3). Ниже мы укажем новый способ построения этой функции.

Рассмотрим полную систему частных решений $W_j^*(z)$ ($j = 1, 2, \dots$) сопряженного уравнения (3), удовлетворяющих условиям

$$\operatorname{Re} [\lambda(t_l) t'(s_l) W_j^*(t_l)] = 0, \quad l = 1, 2, \dots, k', j = 1, 2, \dots, \quad (13)$$

где $t = t(s)$ — уравнение контура Γ , а s — дуговая абсцисса.

Такую систему всегда можно построить. Для этой цели рассмотрим интегральное уравнение

$$W^*(z) + \frac{1}{\pi} \iint_D \overline{A(\zeta)} \overline{W^*(\zeta)} \left[\frac{1}{\zeta - z} - P_{k'}(z, \zeta, t_1, \dots, t_{k'}) \right] d\bar{\zeta} d\eta = \Phi_{\Delta}^*(z), \quad (14)$$

где $P_{k'}(z, \zeta, t_1, \dots, t_{k'})$ — полином вида (7), причем $t_l \in \Gamma$, а $\Phi^*(z)$ — голоморфная в D непрерывная в $D + \Gamma$ функция, удовлетворяющая условиям вида (13) в точках $t_1, \dots, t_{k'}$.

Очевидно, уравнение (14) имеет решение при любой непрерывной правой части $(^2)$, которое имеет вид

$$W^*(z) = \Phi^*(z) + \iint_D \Gamma_1^*(z, \sigma) \Phi^*(\sigma) d\sigma + \iint_D \Gamma_2^*(z, \sigma) \overline{\Phi^*(\sigma)} d\sigma. \quad (15)$$

Введем обозначение

$$\begin{aligned} \Phi^*(z) &= \prod_{j=1}^{k'} (z - t_j) f^*(z) + \\ &+ \sum_{j=1}^{k'} \frac{(z - t_1) \dots (z - t_{j-1}) (z - t_{j+1}) \dots (z - t_{k'})}{(t_j - t_1) \dots (t_j - t_{j-1}) (t_j - t_{j+1}) \dots (t_j - t_{k'})} \Phi^*(t_j). \end{aligned}$$

где $f^*(z)$ — некоторая голоморфная функция.

Пусть

$$\begin{aligned} \Phi_j^*(z) &= \frac{(z - t_1) \dots (z - t_{j-1}) (z - t_{j+1}) \dots (z - t_{k'})}{(t_j - t_1) \dots (t_j - t_{j-1}) (t_j - t_{j+1}) \dots (t_j - t_{k'})} i \lambda(t_j) \overline{t'(s_j)}, \\ j &= 1, 2, \dots, k'; \end{aligned}$$

$$\Phi_{2n,0}^*(z) = \prod_{j=1}^{k'} (z - t_j) z^n, \quad \Phi_{2n+1,0}^*(z) = \prod_{j=1}^{k'} (z - t_j) i z^n, \quad n = 0, 1, 2, \dots; \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{2n,l}^*(z) &= \prod_{j=1}^{k'} (z - t_j) (z - z_l)^{-n}, \quad \Phi_{2n+1,l}^*(z) = \prod_{j=1}^{k'} (z - t_j) i (z - z_l)^{-n}, \\ l &= 1, 2, \dots, m, \quad n = 1, 2, \dots, \end{aligned}$$

где z_l — фиксированная точка, лежащая внутри Γ_l ($l = 1, 2, \dots, m$).

Подставляя (16) в (15) последовательно, мы получим искомую систему частных решений $W_j^*(z)$ ($j = 1, 2, \dots$) уравнения (3).

Согласно известному интегральному тождеству (см. $(^1)$, стр. 240) имеем

$$\operatorname{Re} \left[\frac{1}{i} \int_{\Gamma} \lambda(t) [\gamma(t) + i \chi(t)] W_j^*(t) dt \right] = 0, \quad i = 1, 2, \dots \quad (17)$$

Если положить

$$\varphi_j(s) = \operatorname{Re} [\lambda(t) t'(s) W_j^*(t)], \quad \psi_j(s) = \operatorname{Re} [i \lambda(t) t'(s) W_j^*(t)], \quad i = 1, 2, \dots, \quad (18)$$

то равенства (17) можно переписать в виде

$$\int_{\Gamma} \chi(t) \varphi_j(s) ds = c_j, \quad j = 1, 2, \dots, \quad (17')$$

где $c_j = \int_{\Gamma} \gamma(t) \psi_j(s) ds$ — известные константы.

Нетрудно доказать следующие леммы:]

Лемма 1. Если $n > m - 1$, то система $\{\varphi_j\}$ линейно независима.

Таким образом, можно считать, что $\{\varphi_j\}$ ортонормированная.

Лемма 2. Если $n > m - 1$, то система $\{\varphi_j\}$ полная относительно класса непрерывных функций, обращающихся в нуль в точках $t_1, \dots, t_{k'}$.

В силу лемм 1 и 2 система $\{\varphi_j\}$ полная ортонормированная* и, следовательно, ряд Фурье $\sum_{j=1}^{\infty} c_j \varphi_j(t)$ сходится в среднем к функции $\chi(t)$.

Нетрудно доказать следующую теорему.

Теорема 1. В области D имеет место равенство

$$W_*(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \Omega_1(z, t) \lambda(t) \left[\gamma(t) + i \sum_{j=1}^{\infty} c_j \varphi_j(t) \right] dt - \\ - \Omega_2(z, t) \overline{\lambda(t)} \left[\gamma(t) - i \sum_{j=1}^{\infty} c_j \varphi_j(t) \right] d\bar{t}, \quad (19)$$

причем правая часть (19) равномерно сходится к $W_*(z)$ в любой области $D' + \Gamma' \subset D$.

В силу теоремы 1, если обозначить $\overset{0}{W}_*(t) = \lambda(t) \left[\gamma(t) + i \sum_{j=1}^{\infty} c_j \varphi_j(t) \right]$,

то будет справедливо равенство

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \Omega_1(z, t) [W_*(t) - \overset{0}{W}_*(t)] dt - \Omega_2(z, t) [\overline{W_*(t)} - \overline{\overset{0}{W}_*(t)}] d\bar{t} = 0, \quad z \in D$$

Легко доказать следующую теорему:

Теорема 2. Почти всюду на контуре Γ имеет место равенство

$$W_*(t) = \lambda(t) \left[\gamma(t) + i \sum_{j=1}^{\infty} c_j \varphi_j(t) \right]. \quad (20)$$

По формуле (4) можно теперь построить общее решение задачи В.

3. Перейдем к случаю $n < 0$. Как известно, в этом случае задача А не всегда разрешима в классе непрерывных функций⁽¹⁾, но, как доказано в работе⁽²⁾, в этом случае задача А всегда разрешима в классе функций, обладающих внутри области определенным числом p полюсов.

Пусть z_j ($j = 1, 2, \dots, p+k$) — фиксированные точки внутри D , где $k = 0$ при $m = 0$; $k = m - (n+p)$ при $m \neq 0$. На основе теорем 2 и 3 работы⁽³⁾ легко доказать следующую теорему:

Теорема 3. Если $n < 0$, то решение задачи А можно представить в виде

$$W(z) = \tilde{W}(z) \prod_{j=1}^k (z - z_{p+j})^{-1} \prod_{j=1}^p (z - z_j)^{-1}, \quad (21)$$

где $\tilde{W}(z)$ — регулярное решение некоторой задачи вида (2), индекс которой $\tilde{n} = n + p + k = m > m - 1$, причем, чтобы точки z_{p+j} ($j = 1, 2, \dots, k$) не были полюсами, достаточно и необходимо выполнение равенств

$$\tilde{W}(z_{p+j}) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, k. \quad (22)$$

Поэтому задача сводится к построению регулярного решения $\tilde{W}(z)$ при условиях (22) (в случае $m = 0$ эти условия отпадают). Но эта задача уже изучена в предыдущем параграфе.

В заключение выражаю сердечную благодарность моему руководителю И. Н. Векуа за постоянную помощь.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Н. Векуа, Матем. сборн., 31 (73), 2 (1952). ² И. Н. Векуа, Обобщенные аналитические функции, М.—Л., 1959. ³ I. N. Vekua, Ann. Acad. Sci. Fennicae, A 1, 251 (10) (1958) (на немецком языке).

* Полнота здесь понимается, как и в лемме 2.

Э. И. АНДРИАНКИН и В. П. КОРЯВОВ

УДАРНАЯ ВОЛНА В ПЕРЕМЕННО УПЛОТНЯЕМОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком С. А. Христиановичем 30 III 1959)

Задача о распространении ударной волны в пластической уплотняющей среде с постоянным уплотнением на фронте была рассмотрена в работе (1). При этом принималась упрощенная схема уплотнения на фронте ударной волны: при любом давлении, отличном от нуля, плотность среды достигает предельного значения. Такая схема справедлива для больших давлений, это подтверждается и настоящей работой. Однако эксперименты показывают, что уплотнение на фронте не остается постоянным (при тротиловом взрыве начиная с 6—7 радиусов заряда).

В настоящей работе рассмотрена задача о сферически симметричном взрыве в среде, уплотнение которой в ударной волне зависит от амплитуды давления, а за ударной волной среда является пластической (выполняется условие пластичности Прандтля) и несжимаемой (сохраняется плотность частиц).

Таким образом, постановка задачи сводится к тому, что на фронте предполагается известным

$$\sigma_{r\phi} = f(\varepsilon_\phi), \quad (1)$$

на фронтом

$$d\rho/dt = 0, \quad (2)$$

выполняется условие пластичности Прандтля

$$\sigma_r - \sigma_\theta = k + m(\sigma_r + 2\sigma_\theta), \quad (3)$$

в котором k и m предполагаются известными постоянными (в более общем рассмотрении k и m следует считать функциями ε); σ_r и $\sigma_\theta = \sigma_\varphi$ — напряжения в радиальном и ортогональных к нему направлениях; $\varepsilon = 1 - \rho_0/\rho$; ρ — плотность; t — время. Индексом ϕ обозначены значения величин на фронте, индексом 0 — в невозмущенной среде.

Задачу удобно решать в переменных Лагранжа.

Уравнения неразрывности и движения имеют вид:

$$\frac{\partial r}{\partial r_0} = \frac{r_0^2}{r^2} \frac{\rho_0}{\rho(r_0)}; \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_0} \left[r^\alpha \left(\frac{k}{3m} - p \right) \right] = \rho_0 r_0^2 r^{\alpha-2} \frac{\partial u}{\partial t}. \quad (5)$$

Здесь $\alpha = \frac{3m}{2m+1}$; $p = -\sigma_r$; $u = \partial r / \partial t = \dot{r} = \lambda(t)/r^2$; r и r_0 — текущая и начальная координаты частицы.

Граничными условиями для уравнений (4) и (5) служат законы сохранения на фронте волны, равенство давлений на границе расширяющейся каверны $r(a_0, t) = a(t)$ и условие непрерывности текущего

радиуса

$$p_\phi = p_0 \epsilon_\phi \dot{R}^2; \quad u_\phi = \epsilon_\phi \dot{R}; \quad r_\phi = R = r_0; \quad p_0 F \left[\frac{a(t)}{a_0} \right] = p(a_0, t).$$

Вид функции $F[a(t)/a_0]$ зависит от закона расширения продуктов взрыва. Введем безразмерные величины

$$\bar{a} = \frac{a}{a_0}; \quad \bar{r} = \frac{r}{a_0}; \quad x = \frac{R(t)}{a_0}; \quad s = \frac{r_0}{a_0};$$

$$y(x) = \frac{p_0}{p_0} \dot{R}^2; \quad \bar{u} = u \sqrt{\frac{p_0}{p_0}}; \quad \bar{p} = \frac{p}{p_0}; \quad x = \frac{k}{3mp_0},$$

где a_0 — начальный радиус каверны (заряда); p_0 — начальное давление в каверне; $R(t)$ — радиус ударной волны в момент времени t .

Интегрируя (4) с учетом (6), найдем

$$\bar{r}^3 = s^3 + 3 \int_s^x \epsilon[y(s)] s^2 ds; \quad \bar{a}^3 = 1 + 3 \int_1^x \epsilon[y(s)] s^2 ds;$$

$$\bar{u} = \frac{\lambda(x)}{r^2}; \quad \lambda = \epsilon[y(x)] x^2 \sqrt{y(x)}.$$

Здесь $\epsilon(y)$ известно из условия на фронте волны $\epsilon_\phi y(x) = f(\epsilon_\phi)$. При стремлении к некоторой предельной величине ϵ_n , функция $f(\epsilon)$ должна

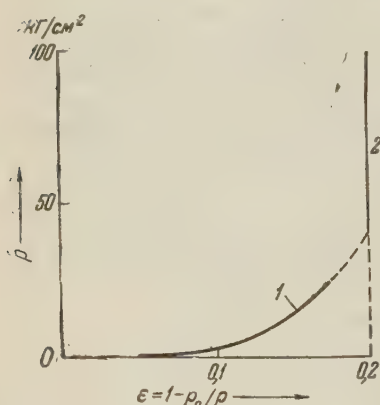


Рис. 1. 1 — эксперимент; 2 — предельное уплотнение

иметь асимптоту, соответствующую стремлению к бесконечности. Зависимость (1) мы будем аппроксимировать функцией, изображенной на рис. 1, так что ϵ до некоторого значения $\epsilon = \epsilon_n$ зависит от давления по степенному закону $\bar{p} = \beta^{1-n} \epsilon^n$ (n и β — константы), поэтому можно считать $\epsilon[y(x)] = \beta y^\mu$, где $\mu = \frac{1}{n-1}$.

Уравнение (5) интегрируется, и поэтому решение можно записать в виде

$$\bar{p} \bar{r}^\alpha = x (\bar{r}^\alpha - x^\alpha) + \epsilon[y(x)] x^\alpha y +$$

$$+ \sqrt{y} \frac{d\lambda(x)}{dx} \int_s^x \bar{r}^{\alpha-4} s^2 ds - 2\lambda^2(x) \int_s^x \bar{r}^{\alpha-7} s^2 ds$$

Если известен закон движения фронта ударной волны $y(x)$, можно получить распределение давления, плотности и скорости во всей области $1 \leq s \leq x$.

Уравнения для определения $y(x)$ получим из (9), используя условия на каверне ($s = 1$, $\bar{p} = F(\bar{a})$, $\bar{r} = \bar{a}$):

$$F(\bar{a}) \bar{a}^\alpha = x (\bar{a}^\alpha - x^\alpha) + \epsilon x^\alpha y + \sqrt{y} \frac{d\lambda}{dx} \int_1^x \bar{r}^{\alpha-4} s^2 ds - 2\lambda^2 \int_1^x \bar{r}^{\alpha-7} s^2 ds. \quad (1)$$

Начальное условие $\epsilon(1) y(1) = 1$.

В случае $\epsilon = \text{const}$ уравнение (10) упрощается, и его решение записывается в интегралах:

$$y(x) \exp \int_0^x \frac{M}{x} dx = \int_1^x \frac{b}{x} \left(\exp \int_1^x \frac{M}{x} dx \right) dx + \frac{1}{\epsilon}; \quad (1)$$

$$M = 4 + \frac{2(1-\varepsilon)(\alpha-1)x^\alpha}{x^\alpha - x\bar{a}^{\alpha-1}} - \frac{4\varepsilon(\alpha-1)[x^\alpha - x^4\bar{a}^{\alpha-4}]}{(\alpha-4)x^\alpha - x\bar{a}^{\alpha-1}};$$

$$b = \frac{2(1-\varepsilon)(\alpha-1)[F(\bar{a})\bar{a}^\alpha + x(x^\alpha - \bar{a}^\alpha)]}{\varepsilon(x^\alpha - x\bar{a}^{\alpha-1})}; \quad \bar{a}^3 = 1 - \varepsilon + \varepsilon x^3.$$

На расстояниях, для которых $\varepsilon x^3 \gg 1 - \varepsilon$, (11) переходит в решение работы (1).

При степенной зависимости ε_Φ от давления на фронте из уравнения (10) найдем асимптотическое решение. Будем считать, что продукты взрыва в каверне расширяются как идеальный газ с показателем изэнтропии γ , так что $F = \bar{a}^{-3\gamma}$. Предполагается тогда, что скорость фронта зависит от радиуса волны по степенному закону, а $x = 0$ (практически x

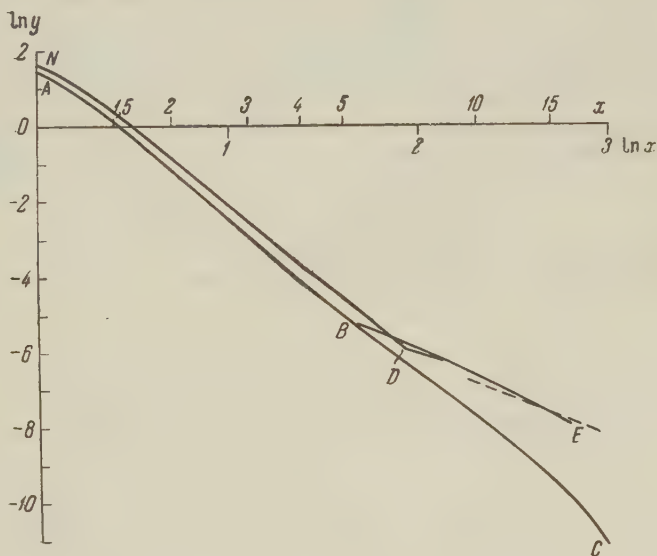


Рис. 2. ABC — случай постоянного уплотнения, $\varepsilon_n = 0,23$, $\alpha = 1,2$, $\gamma = 3$ для $x \leq 2,38$ и $\gamma = 1,3$ для $x > 2,38$, $x = -1,5 \cdot 10^{-5}$; BE — учет переменного уплотнения (начиная с $p_\Phi = 95$ атм.) для случая $\gamma = 1,3$, $\alpha = 1,2$, $\beta = 1,9$, $\mu = 0,4$, $x = -1,5 \cdot 10^{-5}$; ND — случай $\varepsilon_n = 0,2$, $\alpha = 1,2$, $\gamma = 3$ для $x \leq 2,38$ и $\gamma = 1,3$ для $x > 2,38$; DE — учет переменного уплотнения (начиная с $p_\Phi = 40$ атм.) для случая $\gamma = 1,3$, $\alpha = 1,2$, $\beta = 2,22$, $\mu = 0,4$, $x = -1,5 \cdot 10^{-5}$.

Пунктирная линия — пересчет эксперимента

имеет порядок 10^{-5}), и, оставляя в уравнении (10) только главные члены, получим формулу, полезную для качественных оценок:

$$\dot{R} \sim \frac{1}{R^\nu}, \quad \nu = \frac{3\gamma(n-1)}{2(\gamma+n-\alpha/3)}. \quad (12)$$

Если $x \neq 0$, то асимптотическая формула справедлива, пока $\varepsilon y \gg x$. В случае $n \rightarrow \infty$ (что соответствует постоянному уплотнению на ударной волне) формула (12) переходит в асимптотическое решение работы (1).

Уравнение (10) решаем численно. В расчете пользуемся зависимостью $p(\varepsilon)$ на фронте ударной волны, изображенной на рис. 1. Эта зависимость представляет собой аппроксимацию экспериментальных данных (которые имеются лишь для малых ε , т. е. для слабой волны), продолженную до предельного уплотнения.

На рис. 2 приводятся результаты расчетов. Значения величин соответствуют эксперименту ⁽²⁾ (при этом принималось $p_0 = 8,242 \cdot 10^4$ атм.) Изменение γ в момент времени, соответствующий $x = 2,38$, необходимо в связи с понижением давления в камере ниже 1500—2000 атм. При этом, как следует из уравнения (10), ускорение и скорость фронта остаются непрерывными.

Сравнение расчетов с экспериментом (пунктир на рис. 2) показывает, что учет переменного уплотнения на фронте волны существен уже на расстоянии порядка 6—7 радиусов заряда. Зависимость скорости фронта от расстояния имеет степенной характер. Показатель степени получился разрывным в связи с изломом в аппроксимации функции (1) (см. рис. 1). Характер решения согласуется с формулой (12) практически сразу после учета переменного уплотнения.

Выражаем глубокую благодарность С. А. Христиановичу и А. С. Компанейцу за обсуждение и интерес к работе, А. Н. Ромашову, В. Н. Родионову и А. П. Сухотину, предоставившим экспериментальный материал, а также Н. С. Разиной, принимавшей участие в проведении расчетов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
25 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. С. Компанеец, ДАН, 109, № 1 (1956). ² А. Н. Ромашов, В. Н. Родионов, А. П. Сухотин, ДАН, 123, № 4 (1958).

А. Н. ДРЕМИН и Г. А. АДАДУРОВ
УДАРНАЯ АДИАБАТА МРАМОРА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 14 IV 1959)

Законы сохранения массы и импульса при переходе вещества через ударную волну позволяют свести задачу определения плотности ρ и давления P ударного сжатия к определению легко измеряемых кинематических параметров: скорости перемещения плоского волнового фронта D по невозмущенной среде и скорости вещества u за фронтом волны:

$$\rho = \rho_0 \frac{D}{D - u}; \quad (1)$$

$$P = \rho_0 D u. \quad (2)$$

Здесь ρ_0 — начальная плотность среды.

Однако, если известна ударная адиабата какого-либо вещества, то в исследуемом материале для определения его ударной адиабаты необходимо измерять только D (1). Сущность этого метода заключается в следующем (см. рис. 1). Ударная волна из среды 2 с известной ударной адиабатой переходит в мрамор 3. На $(P-u)$ -диаграмме (рис. 2), состоящие обеих сред при этом переходе определяется общей точкой b пересечения волновой прямой Ob мрамора с кривой расширения ab (изэнтропа Пуассона) среды 2. (При малых степенях сжатия кривая расширения ab практически совпадает с зеркальным отображением ударной адиабаты (1).) Тангенс угла наклона волновой прямой Ob мрамора равен $\rho_0 D$. Точка b принадлежит искомой ударной адиабате мрамора, для выяснения которой, кроме скорости ударной волны в мраморе D , необходимо знать координаты точки a .

Веществом с известной ударной адиабатой в настоящей работе служил алюминий, ударная адиабата которого заимствована из работы (2);

$$D_{Al} = 5,190 + 20,77 \log \left(\frac{W_{Al} + 10,895}{10,895} \right) \frac{\text{км}}{\text{сек}}. \quad (3)$$

Здесь D_{Al} — скорость ударной волны в алюминиевой пластинке; W_{Al} — скорость движения ее свободной поверхности (в км/сек), которая, как показано в работах (3, 4), равна удвоенной массовой скорости, т. е. $W_{Al} = 2u_{Al}$.

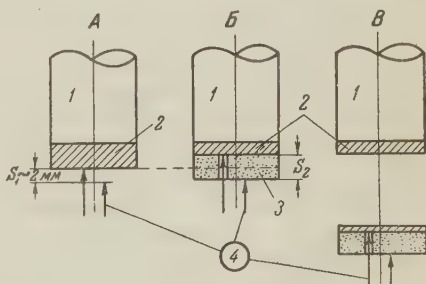


Рис. 1. 1 — заряд вв; 2 — материал с известной ударной адиабатой; 3 — мрамор; 4 — электроконтактные датчики; S_1 и S_2 — базы измерения W и D , соответственно

Для определения координат точки a достаточно, таким образом, измерить W_{A1} или D_{A1} . На рис. 1 приведены принципиальные схемы постановки опытов по измерению $W(A)$ и $D(B)$.

Для устранения возможного перекуса плоского фронта ударной волны или поверхности летящего металла употреблялось по две пары датчиков, поставленных крест-на-крест.

При измерении W электроконтактные датчики экранировались с тем, чтобы предотвратить возможное замыкание их воздушной ударной волной, идущей впереди пластины. База измерения выбиралась такой (~ 2 мм),

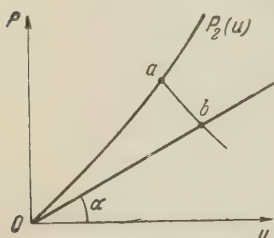


Рис. 2. $(P-u)$ -диаграмма; $P_2(u)$ — ударная адиабата среды 2; Ob — волновая прямая мрамора; ab — изэнтропа расширения среды 2 из состояния a . $\lg \alpha = \rho_0 D$

что время движения свободной поверхности через нее было в несколько раз меньше времени циркуляции ударной волны в пластине.

При измерении D в исследуемом материале просверливались два отверстия диаметром 0,8 мм, в которые вставлялась первая пара датчиков до упора их в алюминиевую пластинку. Вторая пара датчиков упиралась в свободную поверхность образца. Толщина пластинки S_2 является базой измерения D .

Во всех опытах датчики располагались в центре по кругу диаметром 7—8 мм, так что эта область, как было показано специальными опытами (фотографирование выхода волны на свободную поверхность пластинки), не затрагивалась волнами разгрузки, идущими от боковой поверхности заряда и образца.

Из-за конечных размеров заряда взрывчатого вещества (вв) детонационная волна имеет прямоугольный профиль, так что вызываемая ею ударная волна в инертном материале затухает. В настоящей работе измерение ударной волны в мраморе и параметров ударной волны в алюминии проводилось на одинаковом расстоянии от заряда вв.

Регистрация временных интервалов во всех опытах проводилась на электронно-лучевом осциллографе со спиральной разверткой ОК-15М конструкции лаборатории электронных приборов Института химической физики АН СССР. Осциллограф позволяет отсчитывать время с точностью $\pm 0,5 \cdot 10^{-9}$ сек.

Каждое значение D или W получено усреднением данных из 4—8 опытов. Средняя относительная ошибка в определении этих скоростей составляет $\pm 0,01$, что приводит к относительной ошибке в определении

P , равной 2,0%. Максимальная относительная ошибка в определении плотности 2,5% получается при наибольшем достигнутом давлении. С понижением давления эта ошибка несколько уменьшается.

Полученные экспериментальные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 3 и 4. Во всех экспериментах употреблялся светло-серый мрамор с начальной плотностью 2,70 г/см³.

Для создания ударных волн использовались различные взрывчатые вещества. Все экспериментальные точки, кроме последней, определены на

Таблица 1

Параметры ударной волны в мраморе				Параметры ударной волны в алюминии		
D , км/сек	U , км/сек	$P \cdot 10^{-9}$ бар	ρ/ρ_0	D , км/сек	W , км/сек	$P \cdot 10^{-9}$ бар
4,26	0,43	50	1,11	5,79	0,75	58,6
4,51	0,56	68	1,14	5,96	0,98	78,9
4,70	0,64	82	1,16	6,09	1,15	94,5
4,92	0,77	102,5	1,18	6,26	1,38	116,5
5,18	0,90	125	1,21	6,44	1,63	141,7
5,26	0,92	131	1,212	6,48	1,68	146,8
5,47	1,125	166	1,26	6,73	2,04	185,5
5,51	1,17	174	1,27	6,79	2,13	196,0
5,66	1,26	193	1,28	6,92	2,3	214,6
5,76	1,33	208	1,31	7,02	2,45	232,2
6,04	1,56	252	1,35	7,29	2,86	281,5
6,27	1,72	291	1,38	7,50	3,18	321,9
6,47	1,85	325	1,40	7,77	3,47	363,1
7,35	2,56	508	1,53	8,51	4,83	557,2

ядах диаметром 40 мм и высотой вместе с взрывчатой линзой, формирующей плоский фронт, 85—90 мм. Последняя точка снималась на зарядах диаметром 60 мм и высотой 220 мм, которые помещались в стальную оболочку толщиной 15 мм. В этих опытах для получения большего давления алюминиевая пластинка разгонялась продуктами взрыва и затем ударялась по исследуемому образцу⁽³⁾. Схема опыта представлена на рис. 1 В. Здесь определение параметров ударной волны в алюминии проводилось измерением скорости распространения ее фронта, причем это измерение, как и в других опытах, было выполнено на таком же расстоянии от заряда, как и измерение ударной волны в мраморе.

Из приведенных данных видно, что в поведении мрамора наблюдаются не четко разграниченные области. Такое изменение следует приписать фазовому превращению. По полу-

ченным данным подобраны эмпирические зависимости D от u и P от ρ/ρ_0 . Эти зависимости имеют вид до фазового превращения

$$D = (3,39 + 2,0 u) \text{ км/сек;} \quad (4)$$

$$P = 42,6 \cdot 10^9 [(\rho/\rho_0)^{7,23} - 1] \text{ бар;} \quad (5)$$

после фазового превращения

$$D = (4,01 + 1,30 u) \text{ км/сек;} \quad (6)$$

$$P = 106 \cdot 10^9 [(\rho/\rho_0)^{4,1} - 1] \text{ бар.} \quad (7)$$

Следует отметить, что участок 1—2 на графиках рис. 3 и 4, соответствующий области смешанных фаз, не может быть определен настоящей методикой.

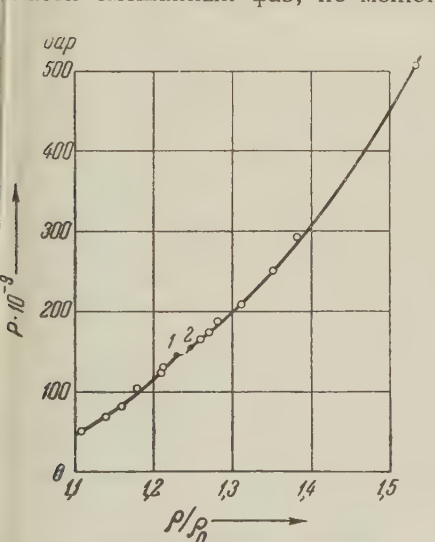


рис. 4. Ударная адиабата мрамора. 1 — до фазового превращения; 2 — после фазового превращения; 1—2 — область смешанных фаз

Скорость ударной волны в мраморе оставалась постоянной. Эта скорость равна 5,40 км/сек. Пересечение прямой $D = 5,40$ км/сек на рис. 3

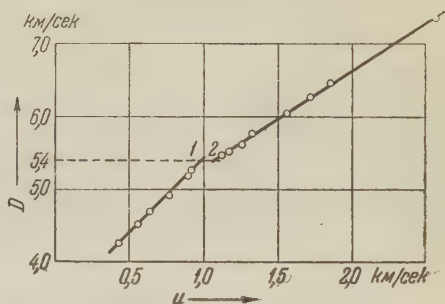


рис. 3. Зависимость скорости ударной волны D от массовой скорости u . 1 — участок до фазового превращения, 2 — участок после фазового превращения; 1—2 — область смешанных фаз

Однако границы этой области были установлены довольно строго. Как показано в работах^(5; 6), в области фазового перехода существует конфигурация двух ударных волн. Экспериментально измеряется движение первой ударной волны, которая во всей области фазового превращения распространяется с постоянной скоростью, большей скорости второй ударной волны. С увеличением амплитуды второй ударной волны ее скорость возрастает, и, наконец, при давлении, соответствующем точке 2 рис. 4, скорости обеих ударных волн будут равны. При дальнейшем увеличении давления по веществу распространяется одна ударная волна.

Для того чтобы определить границы области фазового превращения, незначительным увеличением амплитуды ударной волны было зафиксировано положение, когда при дальнейшем ее увеличении измеряемая ско-

с прямыми (4) и (6) дает граничные точки 1 и 2. Давление в точке равно $146,5 \cdot 10^9$ бар, а $\rho/\rho_0 = 1,230$; в точке 2 давление равно $155,8 \cdot 10^9$ бар, а $\rho/\rho_0 = 1,247$.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
11 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников, М. И. Бражник, ЖЭТФ, 34, в. 4, 886 (1958). ² I. M. Walsh, M. H. Rice, J. Chem. Phys., 26, № 4 (1957).
³ Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников и др., ЖЭТФ, 34, в. 4, 874 (1958).
⁴ I. M. Walsh, R. H. Christian, Phys. Rev., 97, № 6, 1544 (1955).
⁵ W. E. Drummond, J. Appl. Phys., 28, № 9, 998 (1957). ⁶ D. Bancroft, E. Peterson, S. Minshall, J. Appl. Phys., № 27, 3, 291 (1956).

Член-корреспондент АН СССР Э. Р. МУСТЕЛЬ

ОБ ОСНОВНОМ ИСТОЧНИКЕ СОЛНЕЧНЫХ КОРПУСКУЛЯРНЫХ ПОТОКОВ

Вскоре после обнаружения воздействия Солнца на магнитное поле Земли (середина прошлого столетия) сделалось очевидным, что это воздействие носит, в основном, корпускулярный характер. Поэтому за истекший промежуток времени были выполнены многочисленные исследования, посвященные попыткам обнаружения на поверхности Солнца тех областей, из которых исходят корпускулярные потоки.

В результате систематических наблюдений Солнца было установлено, что одним из источников солнечных корпускул являются наиболее яркие хромосферные вспышки балла 3+ и в меньшей степени вспышки балла 3. Геомагнитные возмущения от вспышек имеют в большинстве случаев внезапное начало.

Судя по всему, хромосферные вспышки создают лишь относительно небольшое число геомагнитных возмущений (по сравнению с полным числом возмущений за 11-летний цикл), причем эти возмущения приходятся в основном на годы, близкие к максимуму солнечной активности. Кроме хромосферных вспышек имеется, по-видимому, и другой источник геомагнитных возмущений с внезапным началом, а именно радиоизлучающие пятна некоторых типов (¹).

Однако наибольшее количество геомагнитных возмущений, если брать весь цикл солнечной активности, создается корпускулярными потоками, имеющими совершенно другое происхождение (см. (²)). Рассматриваемые возмущения, которые, как это часто делается, мы будем именовать *М*-возмущениями, характеризуются обычно постепенным началом, резко выраженной 27-дневной повторяемостью и сезонными колебаниями с двумя равноудаленными максимумами. Особенно большое значение корпускулярные потоки, создающие *М*-возмущения, имеют в годы, предшествующие минимумам солнечной активности (²). В это время длительность отдельных *М*-возмущений может достигать больших значений, до 10—12 дней; тем не менее в течение весьма продолжительных интервалов времени создаются почти непрерывные (особенно в арктических районах) нарушения коротковолновой радиосвязи. Однако и в годы максимума солнечной активности *М*-возмущения достаточно часты; действительно, и в эти годы сезонные колебания геомагнитной активности вполне резко выражены (³). Возмущения с внезапным началом в большинстве случаев не дают сезонных колебаний.

Таким образом *М*-возмущения по числу и, особенно, по времени, занимаемому ими в течение всего солнечного цикла, являются основным видом геомагнитных возмущений. Соответственно потоки корпускул, создающих эти возмущения, являются (с практической точки зрения) основными источниками потоков, нарушающих коротковолновую радиосвязь, вызывающих полярные сияния и т. д.

В начале 1942 г. автор настоящей статьи обнаружил (⁴), что прохождение каждого кальциевого флоккула (или факела) через видимый центр сол-

нечного диска сопровождается через некоторое время Δt геомагнитными возмущениями. Вместе с тем флоккулы, проходящие через центральный меридиан Солнца, но на достаточно большом расстоянии от центра диска (большем, чем $3-5^\circ$), не дают обычно указанного эффекта. В связи с этим было сделано заключение о том, что флоккулы являются источником протуберантно радиальных потоков корпускул.

Выводы, сформулированные в ⁽⁴⁾, были подтверждены дальнейшими исследованиями. Часть этих исследований основана на непосредственных сопоставлениях флоккулов с геомагнитными возмущениями ⁽⁵⁻⁹⁾, частоты которых основана на применении статистики ^(10, 11).

Возмущения, вошедшие в указанные исследования, — это в основном M -возмущения; таким образом, источником последних являются флоккулы, точнее, выходящие из них приблизительно радиальные потоки корпускул. Это, в частности, объясняет 27-дневную повторяемость M -возмущений ⁽⁵⁻⁸⁾, сезонные колебания частоты и интенсивности геомагнитных возмущений ^(2, 8), и другие эффекты, свидетельствующие о наличии радиальности истечения газов в потоках, создающих M -возмущения ⁽²⁾.

Дальнейшая разработка данной проблемы должна включать выяснение механизма истечения корпускул из флоккулов. Обсудим это более подробно.

В первую очередь следует указать, что в проекции на солнечный диск (в более центральных его частях) границы флоккула примерно совпадают с границами располагающейся над ним яркой корональной области в линии $\lambda 5303 \text{ \AA}$ и, что особенно важно, с границами биполярной (или униполярной) магнитной области *. Тем самым возникает вопрос, какая из этих трех форм солнечной активности является основной для выброса корпускул: флоккулярное излучение, корона над флоккулом или локальное магнитное поле активной области. Наблюдения показывают, что, по-видимому, основным здесь является последний фактор — магнитное поле. Действительно, во многих случаях перед концом длинной геомагнитной последовательности флоккул, создававший эту последовательность, исчезает, но последовательность существует еще 2—3 оборота, не сопровождаясь никакими видимыми (оптическими) проявлениями солнечной активности на соответствующей долготе. С другой стороны, локальное магнитное поле ведет себя обычно следующим образом ^(12, 13). После исчезновения в активной области всех «оптических» форм солнечной активности (пятна, флоккул, яркое корональное излучение и т. д.) магнитное поле биполярного характера, существовавшее до этого в области, заменяется полем униполярного характера, которое наблюдается еще несколько оборотов. Отсюда можно сделать вывод о том, что в действительности истечение корпускул из активной области определяется ее магнитным полем и что последние члены геомагнитных последовательностей, наблюдающиеся без наличия флоккулов и яркой короны в $\lambda 5303 \text{ \AA}$, обусловлены униполярными магнитными областями. Этот вывод подтверждается, в частности, непосредственным сопоставлением геомагнитных возмущений с флоккулами и локальными магнитными областями на Солнце ⁽⁸⁾.

С точки зрения сделанных заключений выброс корпускул определяется только наличием в активной области локального магнитного поля, причем безразлично какого характера (биполярное или униполярное поле) и какого знака. Это сразу же наводит на мысль, что истечение корпускул здесь (по-видимому, отдельных газовых конденсаций) могло бы быть связано с диамагнетизмом ионизованного газа ^(14, 15), хотя, в какой форме этот диамагнетизм в данном случае проявляется, сказать пока трудно.

Однако, конечно, диамагнитный механизм не является единственным возможным решением рассматриваемой задачи. Для окончательных выво

* Все это составляет, так сказать, «основу» активной области, внутри которой развываются и другие формы солнечной активности — пятна, вспышки, протуберанцы и т.

ов необходимо всестороннее изучение свойств самих корпускулярных потоков, создающих M -возмущения.

В первую очередь следует иметь в виду, что для каждого цикла средняя скорость \bar{v} корпускул, создающих указанные возмущения, убывает с фазой солнечной активности t ; в моменты, близкие к максимуму активности, скорость \bar{v} может достигать величин 500 км/сек, а уже перед самым минимумом активности \bar{v} понижается до значений 50—200 км/сек (^{5,11}). Вместе с тем, как показывает сравнение зависимости \bar{v} от t для различных циклов (см. особенно рис. 16 и 36 в (¹¹)), мы не можем получить одну общую кривую, связывающую \bar{v} и фазу активности. Это, без сомнения, является результатом того что в действительности величина \bar{v} зависит не от фазы в цикле (т. е. не от времени), а от абсолютного уровня солнечной активности. И действительно, если в качестве оси абсцисс использовать не время, а какую-либо меру солнечной активности, например относительное число солнечных пятен R , которое берется, конечно, по своей кривой для каждого отдельного цикла, то зависимость \bar{v} от R оказывается почти одной и той же для всех циклов*. Это, как можно думать, свидетельствует о том, что величина \bar{v} зависит от средней напряженности магнитного поля H активных областей, в то время как сама величина H статистически связана с абсолютным уровнем солнечной активности. Оба сделанные предположения являются вполне естественными. В частности, чем больше напряженность поля области, тем большей скорости истечения (например при диамагнитных механизмах) следует ожидать.

Другим параметром, характеризующим корпускулярные потоки, является полный диапазон скоростей корпускул в потоке Δv . Согласно (⁸) величина Δv относительно мала, в среднем около 150—200 км/сек, и не меняется заметно с фазой солнечной активности (см. рис. 3 г в (¹¹)). Постоянство Δv во времени объясняется, по-видимому, тем, что спектр скоростей, судя по всему, определяется неоднородностями в строении активных областей, а такие неоднородности, как следует из наблюдений, имеют одинаковый характер на всех фазах солнечной активности.

Интересно отметить, что приблизительное постоянство (во времени) величины Δv и одновременно уменьшение \bar{v} с фазой (вернее, с уровнем активности) объясняет вполне естественно (¹⁶) тот факт, что средняя продолжительность ΔT одного M -возмущения растет с фазой цикла, достигая указанных выше значений порядка 10^d — 12^d . Это объяснение роста ΔT с фазой t (при приблизительно постоянном Δv !) может рассматриваться также как независимое подтверждение правильности найденной в (⁴) связи между флоккулами и геомагнитной активностью.

Следующим важным фактом является то, что истечение корпускул из флоккулов практически не зависит от наличия в них солнечных пятен (¹¹). Это обстоятельство связано, по-видимому, с тем, что (как это можно заключить из осмотра магнитограмм активных областей, получаемых в Крымской астрофизической обсерватории) площадь, занимаемая пятном (сфера действия его магнитного поля обычно малы по сравнению с площадью и размерами всей активной области (флоккула).

Крайне важным представляется объяснение радиальности выброса корпускул из флоккулов. Возможно, что основным здесь является примерная радиальность и прямолинейность корональных форм (лучей) над флоккулами (¹⁷). Если указанные формы характеризуют магнитные силовые линии в короне, то естественно ожидать, что рассмотренные выше газовые конденсации будут двигаться (под действием диамагнитных или других сил) вдоль этих линий.

* Наибольшие расхождения имеют место для самого минимума активности. Это означает, по-видимому, что величина R не является достаточно правильным индексом солнечной активности.

Следует также особое внимание обратить на изучение физического состояния самих конденсаций, составляющих корпускулярные потоки. В крайней мере часть этих конденсаций должна обладать собственным вращением магнитным полем. Об этом говорит не только изучение вариаций интенсивности космических лучей, но и анализ геомагнитных возмущений (¹⁶). Тот факт, что часто уровень колебания магнитного поля Земли в время продолжительного возмущения * остается практически неизменным, говорит о том, что в таких случаях кинетическая энергия поступательного движения газовых конденсаций в корпускулярных потоках не является основным видом энергии этих конденсаций. Действительно, скорости корпускул, принимающих участие в создании начала возмущения, должны быть больше, чем скорости корпускул, создающих конец возмущения. Соответствующие расчеты показывают, что во многих случаях кинетическая энергия корпускул в конце возмущения должна быть на порядок меньше, чем кинетическая энергия корпускул в начале возмущения. Естественно поэтому считать, что в подобных случаях основным видом энергии является энергия вращенного магнитного поля конденсаций.

Астрономический совет
Академии наук СССР

Поступило
5 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. F. Denisse, *Ann. Geophys.*, 8, 55 (1952). ² Э. Р. Мустель, Докл. в сборн. Физика солнечных корпускулярных потоков и их воздействие на верхнюю атмосферу Земли, Изд. АН СССР, 1957, стр. 8. ³ B. Bell, H. Glazer, *Smithsonian Contrib. to Astrophys.*, 2, № 8 (1958). ⁴ Э. Р. Мустель, ДАН, 42, 117 (1947). ⁵ Э. Р. Мустель, О. Н. Митропольская, Изв. Крымск. астрофиз. обс., 162 (1958). ⁶ Э. Р. Мустель, А. С. Дворяшин, *Астр. журн.*, 35, 3 (1958). ⁷ Э. Р. Мустель, О. Н. Митропольская, *Астр. журн.*, 35, 194 (1958). ⁸ Э. Р. Мустель, О. Н. Митропольская, *Астр. журн.*, 36, 5 (1959). ⁹ В. И. Афанасьев, Докл. на V Ассамблее Спец. комитета МГГ в Москве, 1958. ¹⁰ Э. Р. Мустель, *Астр. журн.*, 36, 215 (1959). ¹¹ О. Н. Митропольская, *Астр. журн.*, 36, 224 (1959). ¹² H. W. Babcock, H. D. Babcock, *Ap. J.*, 121, 349 (1955). ¹³ M. Wood, *Ap. J.*, 124, 447 (1956). ¹⁴ X. A. Альфен, Космическая электродинамика, ИЛ, 1952. ¹⁵ A. Schlüther, *Symposium № 4 of Intern. Astr. Union, Radio Astrophys.*, 1957, p. 356. ¹⁶ Э. Р. Мустель, *Астр. журн.*, 35, 351 (1958). ¹⁷ Е. Я. Богославская, Тр. Гос. астр. инст. им. Штернберга, 19 (1949).

* Это относится главным образом к М-возмущениям.

Ю. В. ГОРЮНОВ, Н. В. ПЕРЦОВ, Е. Д. ЩУКИН и академик П. А. РЕБИНДЕР

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОЛОВА ПОД ВЛИЯНИЕМ СИЛЬНО АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЫ

Адсорбция весьма малых количеств поверхностно-активных веществ может приводить к резкому изменению механических свойств твердых тел (¹⁻⁶). Этот эффект, связанный с понижением свободной энергии новых поверхностей, развивающихся в процессе деформации и разрушения, обладает широкой общностью и, в зависимости от природы тела и адсорбционно-активной среды и от условий деформации (прежде всего — температуры и скорости), проявляется в различных формах (⁷⁻²⁶). Сильно адсорбционно-активные среды, способные вызывать появление хрупкости при резком понижении прочности образца; подобное действие оказывает, в частности, расплавленное олово на монокристаллы цинка и кадмия (⁸), ртуть на монокристаллы цинка (⁹⁻¹²) и олова (^{9, 13, 14, 18}), жидкий галлий на цинк (^{15, 16}) и кадмий (¹⁶). При очень сильном понижении свободной поверхностной энергии твердое тело может обнаружить склонность к самопроизвольному диспергированию на частицы коллоидных размеров; увеличение энергии системы вследствие роста поверхности компенсируется при этом выигрышем в энтропии (^{4, 8, 23, 24}).

В данной работе нами изучено влияние тонкого покрытия жидкого галлия на механические и структурные свойства монокристаллов олова и их электропроводность. Различно ориентированные монокристаллы олова чистотой 99,999%, диаметром 0,5—1 мм и длиной 10—25 мм, выращенные по методу зонной кристаллизации (²⁷). Жидкий металлический галлий наносился на поверхность образцов механически в количестве от нескольких десятых миллиграмма до 5—10 мг (после снятия окисной пленки в парах концентрированной соляной кислоты)*.

Так же как в случае Zn — Hg и других указанных пар, пластичность и прочность монокристаллов олова сразу же после нанесения галлия резко уменьшаются, продолжая, однако, резко падать с течением времени: через несколько суток образец раздавливается в порошок при нажатии ногтем. Результаты измерения истинных напряжений разрыва при растяжении галлированных монокристаллов олова с постоянной скоростью $\sim 20\%$ мин⁻¹ в зависимости от времени выдержки после нанесения покрытия представлены на рис. 1; количество наносимого галлия составляло при этом несколько процентов от веса образцов; предельные относительные удлинения уменьшались до 30% сразу же после галлирования, понижались затем до нескольких процентов через сутки хранения при комнатной температуре и становились чрезвычайно малыми через 3—4 суток. Как видно из рис. 1, прочность галлированных монокристаллов сразу же после нанесения покрытия составляет еще около 1,5 кГ/мм², тогда как через 7—10 суток падает до 50 Г/мм² и ниже.

На рис. 2 приведены лауэграммы одного и того же участка монокристалла олова до галлирования и через 5, 30 и 316 час. после нанесения покрытия, полученные при съемке вдоль оси [100]**. Эти рентгенограммы пока-

* Жидкий галлий обнаруживает значительную склонность к переохлаждению, а температура плавления эвтектики Sn — Ga отвечает комнатной температуре, поэтому покрытия при комнатной температуре оставались обычно жидкими. В отдельных случаях образцы на время выдержки после нанесения покрытия термостатировались при 30,0°, а также изолировались от действия кислорода воздуха.

** Все приведенные рентгенограммы получены на трубке с медным анодом при напряжении 45 кВ и экспозиции 2 часа.

зывают, что после галлирования монокристалл постепенно распадается на резко разориентированные блоки; через несколько суток исходные пятна лауэграммы практически исчезают, и картина приближается к рентгенограмме, даваемой поликристаллическим металлом.

При достаточном количестве галлия и соответствующем времени выдержи ки это явление распространяется на весь объем кристалла. В качестве

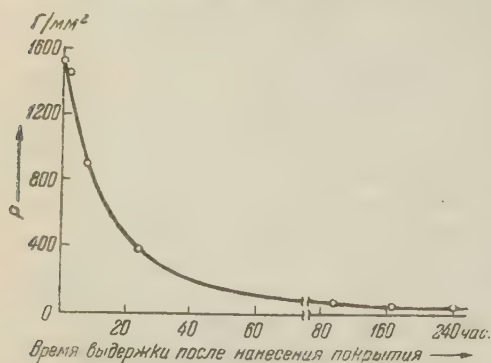


Рис. 1. Истинные разрывные напряжения P монокристаллов олова, растягиваемых при комнатной температуре с постоянной скоростью 2,4 мм/мин, в зависимости от времени выдержки после нанесения галлия (средние из 3—4 измерений). Sn-VI. Диаметр 0,62 мм, длина образцов 13—14 мм, $\lambda_{[001]} \sim 45^\circ$

луча; благодаря большому поглощению в олове ей отвечает только левая половина рентгенограммы, тогда как правая половина снимка, соответствующая отражениям от противоположной стороны образца, обнаруживает типичную картину монокристалла *.

На рис. 4 представлены результаты измерения электрического сопротивления моно- и поликристаллов олова через различное время после нанесения галлия. Образец наклеивался цапон-лаком на текстолитовую пластинку; концы его припаивались сплавом Вуда к подводящим медным шинам, жестко укрепленным на той же плате, что и текстолитовая пластинка с наклеенным кристаллом. Жидкий галлий наносился узкой полоской вдоль образующей кристалла; при этом количество его составляло от нескольких десятых процента для образцов диаметром ~ 1 мм до 1% для образцов диаметром $\sim 0,5$ мм. Галлий наносился через 1—2 суток (а иногда, в целях контроля, через 1—2 недели) после запаивания кристалла. Платы с укрепленными на них образцами хранились при комнатной температуре; при измерениях вносилась поправка на температуру.

Рис. 4 показывает, что у образцов, ориентированных таким образом, что их исходное сопротивление мало (т. е. при больших углах $\lambda_{[001]}$ между тетрагональной осью и осью образца), величина сопротивления с течением времени возрастает, тогда как у монокристаллов с высоким исходным сопротивлением (когда тетрагональная ось близка к оси образца) электрическое сопротивление после нанесения покрытия постепенно падает; наблюдаемые изменения относительно очень велики, особенно в течение первых 30—50 час. В обоих случаях величина удельного сопротивления стремится к величине сопротивления поликристаллов; последние при нанесении галлия не обнаруживают заметных изменений сопротивления в преде-

* Интересно отметить, что на дебаграммах порошка, полученного при раздавливании вылежавшихся галлированных кристаллов, мы не обнаружили появления каких-либо новых линий. Линии олова указывают на некоторое увеличение параметров решетки; их смещение достигает 0,5—1% и, по-видимому, неодинаково у разных линий.

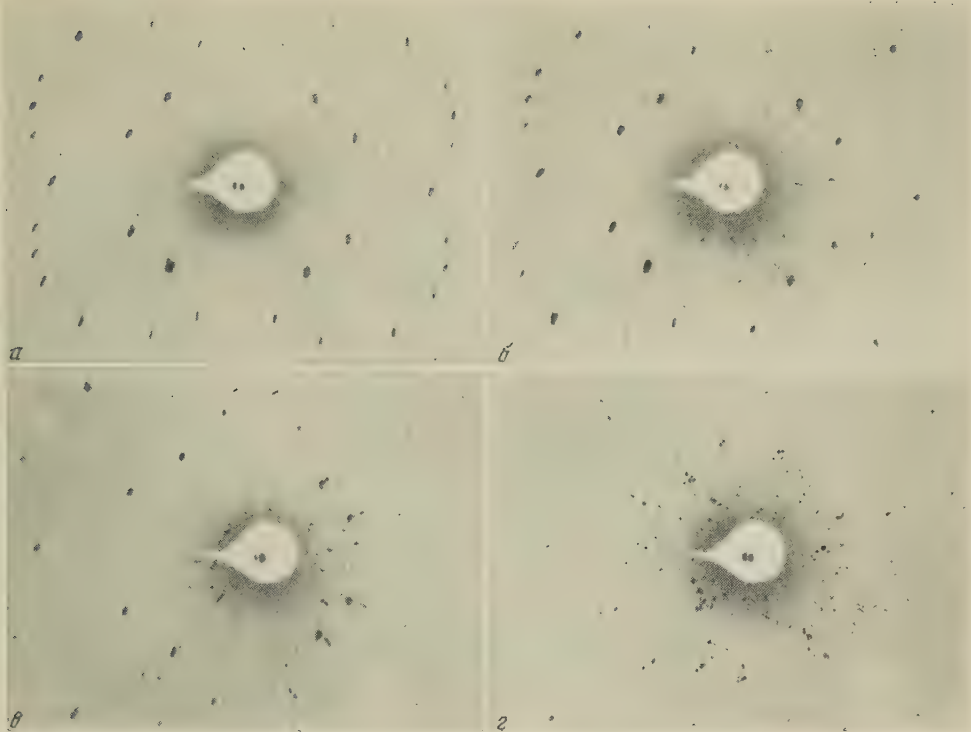


Рис. 2. Лауэграммы образца Sn-V/7. *а* — до нанесения покрытия на монокристалл; *б, в и з* — после нанесения галлиевого покрытия, соответственно через 5, 30 и 316 час.

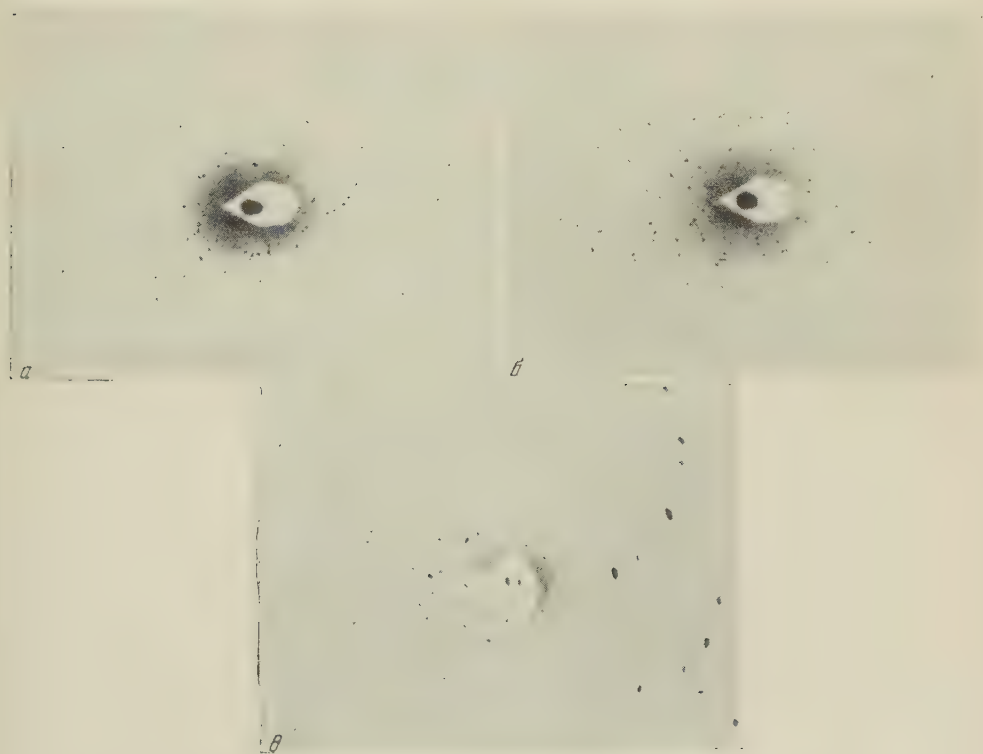
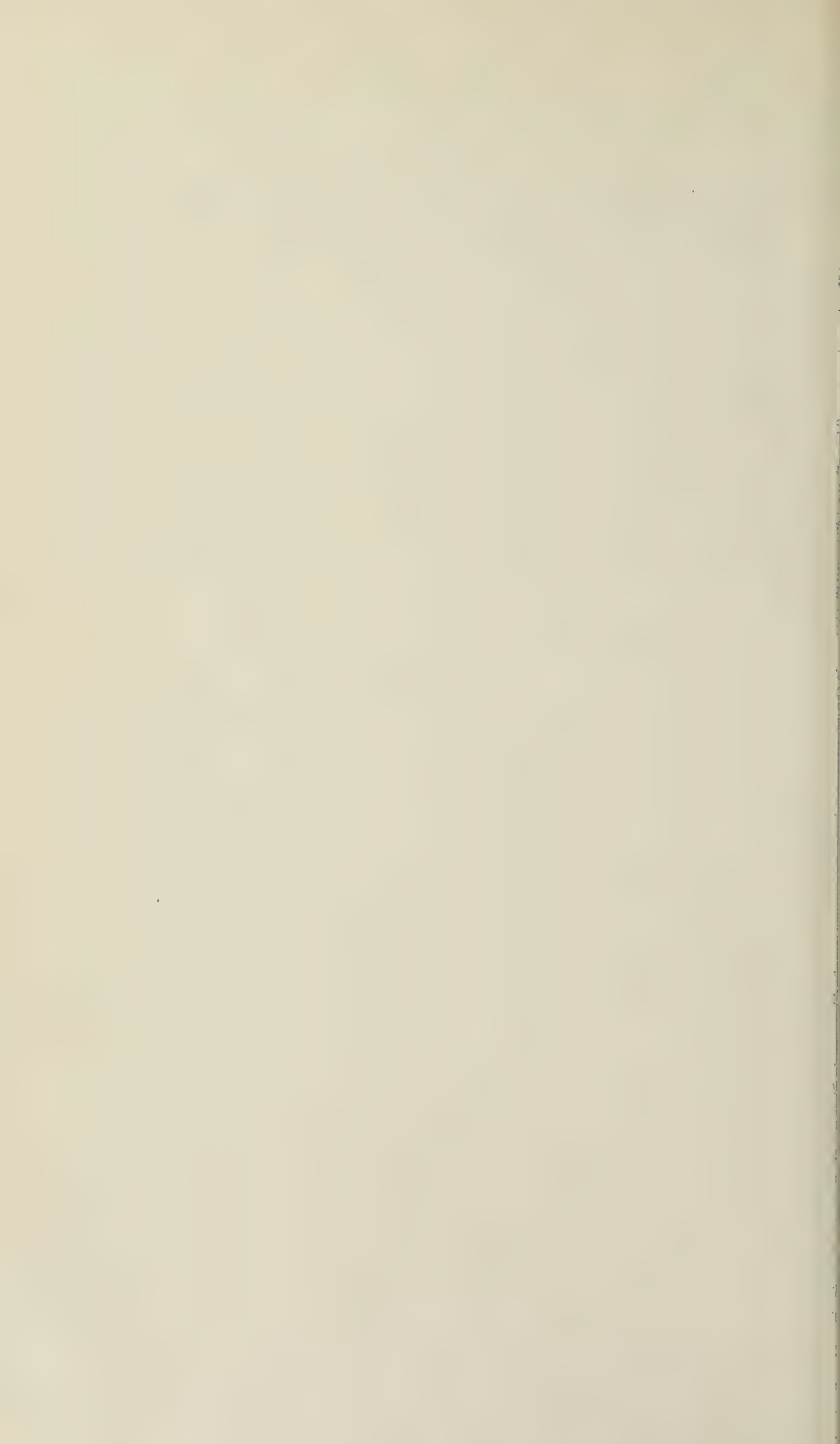


Рис. 3. Лауэграммы галлированных монокристаллов олова. *а* — образец Sn-III/1 с диаметром 0,8 мм через 3000 час. после нанесения покрытия; *б* — тот же образец после стравливания до диаметра 0,45 мм; *в* — образец Sn-XI/11 с диаметром 1,04 мм через 800 час. после нанесения покрытия (галлий был нанесен узкой продольной полоской с одной стороны кристалла; при съемке эта сторона располагалась слева по ходу луча)



ак точности измерений. Впрочем, эта средняя величина ($11,5 \text{ мом} \cdot \text{см}$) так и не достигается монокристаллами, и эффект тем меньше, чем ниже относительное содержание галлия. Это вполне согласуется с рис. 3 в, указывающим, что процесс дробления на разориентированные блоки охватывает в данном случае лишь часть кристалла, т. е. измеряемое «удельное» сопротивление является средним по сечению кристалла.

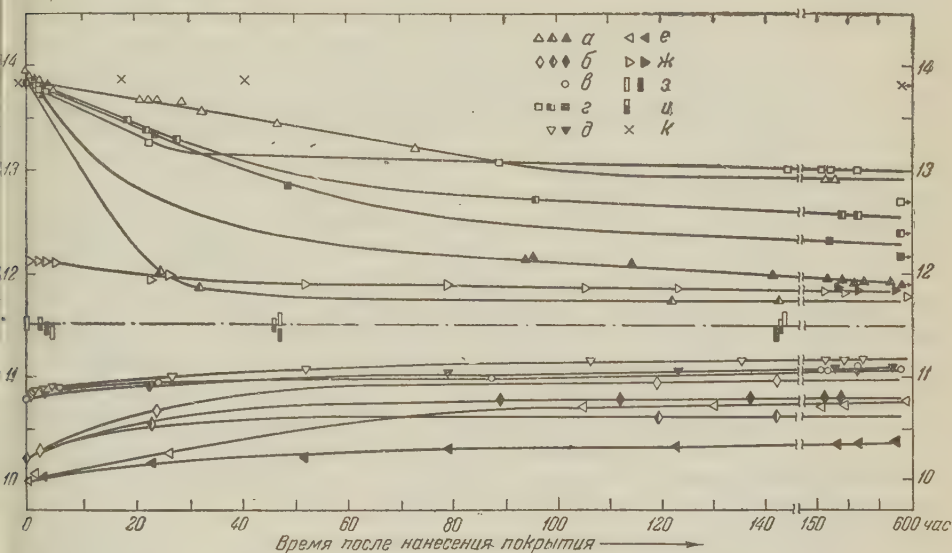


Рис. 4. Изменение удельного электрического сопротивления ρ ($\text{мом} \cdot \text{см}$) различно ориентированных монокристаллов олова после нанесения галлия (точки, отмеченные стрелочками, получены через 1800—2100 час.). Длина образцов 21—24 мм

Обозначение	№ кристалла	$\lambda_{[001]}$	Диаметр, мм	Обозначение	№ кристалла	$\lambda_{[001]}$	Диаметр, мм
а	Sn-I/1, 2, 3,	18°	0,520	ж	Sn-XII/11, 12	$\sim 45^\circ$	1,04
б	Sn-II/1, 2, 3	75°	0,615	з	Sn-XIII/1, 2	Поликрист.	$\sim 0,6$
в	Sn-III/3	$62^\circ, 5$	$\sim 0,8$	и	Sn-XIV/5	Поликрист.	$\sim 1,0$
г	Sn-V/1, 2, 4	20°	0,583	к	Sn-V/3	20°	0,583
д	Sn-X/11, 12	63°	1,04				(не галлирован)
е	Sn-XI/11, 12	80°	1,04				

Приведенные экспериментальные данные указывают на то, что галлий (или галлий, насыщенный оловом) является весьма сильно действующей адсорбционно-активной средой по отношению к олову; по-видимому, наблюдаемые явления приближаются по своему характеру к упомянутому выше случаю сапроизвольного диспергирования твердого тела при очень большом снижении свободной поверхностной энергии. Следовательно, малые добавки сильно поверхностно-активных веществ (например, некоторых металлов выше их точки плавления) должны существенно облегчать тонкое измельчение металлов, позволяя легко получать и весьма мелкодисперсные (коллоидные) системы.

Можно было ожидать, что при пониженных температурах разориентированные блоки, на которые распадается монокристалл в процессе обнаруженной нами своеобразной «перекристаллизации», окажутся прочно спаянными тончайшими прослойками затвердевшего галлия, при этом прочность образца будет выше прочности исходного монокристалла. Результаты соответствующих опытов приведены в табл. 1 (количество наносимого галлия составляет в этом случае до 5% от веса образцов). Приведены значения относительных удлинений ϵ и истинных напряжений разрыва P для

не покрытых и покрытых галлием моно- и поликристаллов олова диаметром 1,04 мм и длиной 12 — 15 мм, растягиваемых в жидком азоте с постоянной скоростью 2,5 мм/мин; время выдержки при комнатной температуре после нанесения покрытия 600 час. (средние из 5 измерений).

Табл. 1 показывает, что при растяжении в жидком азоте прочность галлированных образцов действительно возрастает по сравнению с монокристаллами, не покрытыми галлием (при заметном уменьшении пластичности). Наиболее интересными оказались результаты для поликристаллических металлов: в этом случае при повышении прочности более чем в 2 раза деформируемость не только не уменьшается, но даже несколько возрастает. По-видимому, здесь имеет место преимущество адсорбция поверхности

Таблица 1

	Без покрытия		С покрытием	
	ϵ , %	P , кг/мм ²	ϵ , %	P , кг/мм ²
Sn-X (монокрист.)	49	8,3	7,1	9,7
Sn-XI (монокрист.)	57	8,6	7,5	10,5
Sn-XII (монокрист.)	22	8,3	7,5	9,7
Sn-IV (поликрист.)	7,3	5,3	9,8	12,4

но-активных атомов галлия на границах зерен, как внутренних поверхностей раздела с избыточной свободной энергией, способствующая усилению эффекта. Таким образом, дисперсное твердое тело, получаемое при затвердевании той сильно адсорбционно-активной среды, которая обеспечивает его диспергирование, может обладать значительно лучшими механическими характеристиками, чем исходное тело. По-видимому, это открывает новые возможности получения высокопрочных материалов.

Авторы выражают благодарность проф. В. И. Лихтману, участвовавшему в обсуждении результатов этой работы.

Отдел дисперсных систем
Института физической химии
Академии наук СССР

Поступило
5 VI 1959

Кафедра коллоидной химии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Докл. на 6 съезде русских физиков, М., 1928; P. Rehbinder, Zs. f. Phys., **72**, 191 (1931).
- ² П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн., посвящен. 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Изд. АН СССР, **1**, 1947, стр. 123.
- ³ В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 313 (1953).
- ⁴ В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, Изд. АН СССР, **1954**.
- ⁵ П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, **11**, 1284.
- ⁶ P. Rehbinder, V. Lichtman, Proc. of the 2-nd International Congress of Surface Activity, London, 1957, p. 563.
- ⁷ В. И. Лихтман, Усп. физ. наук, **39**, 371 (1949); **54**, 587 (1954).
- ⁸ П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН, **111**, 1278 (1956).
- ⁹ В. Н. Рожанский, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, ДАН, **116**, 769 (1957).
- ¹⁰ В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, Л. С. Брюханова, ДАН, **120**, 757 (1958).
- ¹¹ Л. А. Кочанова, И. А. Андреева, Е. Д. Щукин, ДАН, **126**, 1304 (1959).
- ¹² Л. А. Кочанова, И. А. Андреева, Е. Д. Щукин, В. И. Лихтман, Инж.-физ. журн., **2**, № 7, 45 (1959).
- ¹³ Н. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Л. А. Кочанова, В. И. Лихтман, ДАН, **128**, № 5 (1959).
- ¹⁴ Н. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Л. А. Кочанова, В. И. Лихтман, Инж.-физ. журн. (1959), в печати.
- ¹⁵ Н. В. Перцов, П. А. Ребиндер, ДАН, **123**, 1068 (1958).
- ¹⁶ Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, П. А. Ребиндер, ДАН, **127**, № 4 (1959).
- ¹⁷ В. А. Лабзин, В. И. Лихтман, ДАН, **121**, 443 (1958).
- ¹⁸ Н. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Инж.-физ. журн., (1959), в печати.
- ¹⁹ Л. С. Брюханова, Е. Д. Щукин, Инж.-физ. журн., **1**, № 8, 116 (1958).
- ²⁰ Е. Д. Щукин, ДАН, **118**, 1105 (1958).
- ²¹ Е. Д. Щукин, В. И. Лихтман, ДАН, **124**, 307 (1959).
- ²² В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, Усп. физ. наук, **66**, 243 (1958).
- ²³ Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Колл. журн., **20**, 645 (1958).
- ²⁴ Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, IV Всесоюз. конф. по коллоид. хим. (Тбилиси, май, 1958 г.), Тезисы докл., Изд. АН СССР, 1958, стр. 128.
- ²⁵ Н. В. Перцов, VIII Менделеевский съезд по общ. и прикл. хим., Рефераты докладов и сообщений, **5**, 1959, стр. 18.
- ²⁶ В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Л. П. Янова, ДАН, **56**, 827 (1947).
- ²⁷ В. И. Лихтман, Б. М. Масленников, ДАН, **67**, 93 (1949).

О. И. ЗАВЬЯЛОВ

ДИСПЕРСИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ И ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 20 V 1959)

В недавних работах Намбу ⁽¹⁾, Симанчика ⁽²⁾ и др. исследовались аналитические свойства амплитуд рассеяния различных процессов. Рассмотрение велось в так называемом α -представлении с помощью мажоритарного метода. Этот метод позволяет некоторой сколь угодно сложной диаграмме сопоставить простую с более узкой областью аналитичности. Таким образом удастся свести все возможные диаграммы, дающие вклад в матричный элемент исследуемого процесса, к некоторому числу неприводимых диаграмм. Пересечение областей аналитичности этих диаграмм является частью области аналитичности амплитуды рассеяния.

Однако ясно, что в процессе мажорации теряется часть информации, поскольку конечные неприводимые диаграммы являются нефизическими, результаты изучения их ни в какой мере не могут исчерпать всех сведений, содержащихся в теории возмущения. При прямом использовании метода информация теряется также за счет замены физического неэвклидова набора импульсов входящих и выходящих частиц нереальным эвклидовым набором. Эта замена является внутренней необходимостью метода.

Указанные недостатки можно ликвидировать, объединив теорию возмущений с методом общей теории дисперсионных соотношений ^(3,4).

Основная трудность последней — аналитическое продолжение по фиктивной переменной τ до реального значения $\tau = \mu_k^2$.

Возможность такого продолжения легко доказывается методом Симанчика. При этом мы снова теряем некоторую часть информации об аналитичности амплитуды рассеяния по переменной τ , но в этом случае нам не нужна вся информация.

Рассмотрим для примера рассеяние вперед К-мезонов на нуклонах. Пусть \mathbf{p} — импульс входящего нуклона, \mathbf{p}' — импульс выходящего нуклона, \mathbf{k}' — импульс входящего мезона, \mathbf{k} — импульс выходящего мезона. Рассмотрение проводится в обычной системе отсчета

$$\mathbf{p} + \mathbf{p}' = 0, \quad \mathbf{p}^2 = \vec{\Delta}^2 = 0, \quad \frac{\mathbf{k} + \mathbf{k}'}{2} = \lambda \mathbf{e}, \quad \mathbf{e}^2 = 1,$$

$$\lambda = \sqrt{E^2 - \vec{\Delta}^2 - \tau}, \quad \mathbf{k} = -\mathbf{p} + \lambda \mathbf{e}, \quad \mathbf{k}' = \mathbf{p} + \lambda \mathbf{e}, \quad k^0 = E.$$

Амплитуда рассеяния $T^c(E, \tau) \approx \langle p', k' | S | p, k \rangle$ (обозначения см. ⁽³⁾).

В ⁽³⁾ показано, что для $\tau < 0$ амплитуда рассеяния аналитически продолжается в верхнюю и нижнюю полуплоскости, т. е. функция $T^c(E + i\epsilon) = T^{\text{ret}}(E + i\epsilon)$ аналитична для $\epsilon > 0$ и функция $T^{\text{adv}}(E - i\epsilon) = T^c(E - i\epsilon)$ аналитична для $\epsilon > 0$.

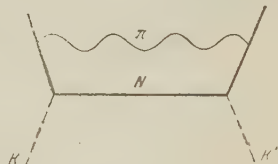


Рис. 1

При этом

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} [T^{\text{ret}}(E + i\varepsilon) - T^{\text{adv}}(E - i\varepsilon)] =$$

$$= (2\pi)^5 \pi i \sum_n \delta(E - \sqrt{\lambda^2 + M_n^2} + M) \langle p' | j(0) | \lambda e, n \rangle \langle \lambda e, n | j(0) | p \rangle -$$

$$- (2\pi)^5 \pi i \sum_n \delta(E + \sqrt{\lambda^2 + M_n^2} - M) \langle p' | j(0) | -\lambda e, n \rangle \langle -\lambda e, n | j(0) | p \rangle,$$

$j(0)$ — мезонный ток. (Мы не учитываем спиновой и изоспиновой структуры амплитуды рассеяния.)

Принимая во внимание что низшим энергетическим состоянием дающим вклад в непрерывный спектр T^{ret} и T^{adv} , является состояние с одним Λ -гипероном и одним π -мезоном, легко получаем, что

$$T^{\text{ret}}(E) - T^{\text{adv}}(E) = 0 \text{ при } |E| < E_1, \quad |E| \neq E_{2,3}, \quad (2)$$

где $E_1 = \frac{(M_\Lambda + \mu_\pi)^2 - M^2 - \tau}{2M}$; $E_{2,3}$ — энергии, соответствующие одночастичным полюсным членам. Соотношение (2) выполняется при всех значениях τ .

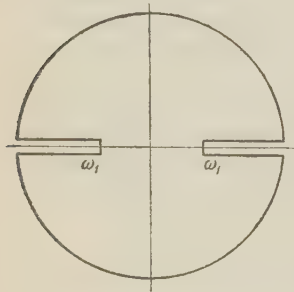


Рис. 2. $\omega_1 = \frac{(M_\Lambda + \mu_\pi)^2 - M^2 - \mu_k^2}{2M}$

Рассмотрим теперь произвольную диаграмму ряда теории возмущений для процесса $K + N \rightarrow K' + N'$. Ее вклад в амплитуду рассеяния есть

$$G(E, \tau) \approx \int_0^\infty \frac{\prod_{i < j} d\alpha_{ij} \delta\left(\sum_{i < j} \alpha_{ij} - 1\right) F(E, \tau)}{I(E, \tau) - M^2(\alpha)},$$

где F — аналитичная функция переменных E и τ ; I — квадратичная форма импульсов входящих

и выходящих частиц; $M^2(\alpha) = \sum_{i < j} \frac{m_{ij}^2}{\alpha_{ij}}$ (m_{ij} —

масса, соответствующая линии, соединяющей вершины i и j); $I(E, \tau)$ зависит лишь от α и скалярных комбинаций внешних импульсов $p^2, p'^2, k'^2, pp', pk', p'k'$.

Поэтому знаменатель подынтегрального выражения

$$Q(E, \tau) = I(E, \tau) - M^2(\alpha) = A(\alpha) + B(\alpha)\tau + C(\alpha)EM - M^2(\alpha). \quad (3)$$

Заметим также, что диаграмма, изображенная на рис. 1, является как нетрудно проверить, мажорирующей (в смысле Симанчика) для процесса рассеяния K -мезонов на нуклонах.

Изучение этой диаграммы показывает, что в α -представлении при фиксированной $E = E_0$ знаменатель подынтегрального выражения ее вклада в амплитуду рассеяния не обращается в нуль для всех $\tau < 2M\mu_\pi + \mu_\pi^2 - 2|E_0|M$ в разрешенном δ -функциями интервале изменения α_{ij} . Ясно, что то же утверждение справедливо в применении к $Q(E, \tau)$. Например,

$$Q(0, \tau) \neq 0 \quad \text{при } \tau < 2M\mu_\pi + \mu_\pi^2. \quad (4)$$

Установим теперь, что

$$Q(E + i\varepsilon, \tau) \neq 0 \quad \text{при } \tau < 2M\mu_\pi + \mu_\pi^2$$

для $\varepsilon \neq 0$ при всех разрешенных значениях α_{ij} .

Действительно, уравнение $Q(E + i\varepsilon) = 0$ эквивалентно следующим равенствам:

$$C(\alpha) = 0,$$

$$A(\alpha) + B(\alpha)\tau + C(\alpha)EM - M^2(\alpha) = Q(0, \tau) + C(\alpha)EM = 0. \quad (5)$$

Для выполнения (5) необходимо, чтобы $Q(0, \tau) = 0$, что невозможно вследствие (4).

Таким образом, доказано, что функция $T^c(E + i\varepsilon) = T^{\text{ret}}$ и функция $(E - i\varepsilon) = T^{\text{adv}}$ аналитичны по E соответственно в верхней и нижней полуплоскостях для всех $\tau < 2M\mu_\pi + \mu_\pi^2$, в частности для $\tau = \mu_k^2$.

Если учесть соотношения (2), выбрать контур интегрирования, как показано на рис. 2, и применить теорему Коши, легко доказать хорошо известные дисперсионные соотношения.

Результат без труда обобщается на случай отличных от нуля переноса импульса. Соответствующее значение

$$\omega_1 = \frac{(M_\lambda + \mu_\pi)^2 - M^2 - \mu_k^2 - 2\Delta^2}{2\sqrt{M^2 + \Delta^2}}, \quad \Delta^2 < \frac{2M\mu_\pi + \mu_\pi^2 - \mu_k^2}{2}.$$

В заключение автор выражает благодарность Н. Н. Боголюбову, А. Логунову, а также М. К. Поливанову за внимание к работе и помощь.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Y. Nambu, Nuov. Cim., 6, № 5 (1957). ² K. Simanzik, Progr. Theor. Phys., 20, № 5 (1958). ³ Н. Н. Боголюбов, Б. В. Медведев, М. К. Поливанов, Некоторые вопросы теории дисперсионных соотношений, 1958. ⁴ Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, 1957.

Е. С. КОВАЛЕНКО

ГИРОТРОПНЫЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКИЙ ВОЛНОВОД

(Представлено академиком [М. А. Леонтовичем 20 V 1959])

1. В настоящее время задача о распространении электромагнитных волн в волноводе, заполненном продольно намагниченным ферритом, решена лишь для волновода круглого сечения ^(1,2). Для этого случая получено трансцендентное уравнение, определяющее постоянные распространения всех типов волн в волноводе. Для волноводов иных сечений в общем случае подобные задачи представляются более сложными и до сих пор, по-видимому, не решались, хотя некоторые из них представляют большой интерес. Особенностью этих задач является то, что решение их удастся найти не в виде замкнутого аналитического выражения, а в виде бесконечных рядов. Некоторые замечания, относящиеся к этому вопросу, сделаны в ⁽³⁾.

2. Рассмотрим волновод эллиптического сечения, заполненный ферритом, намагниченным вдоль оси волновода. Ось OZ эллиптической координатной системы (ξ, η, z) направим также вдоль оси волновода. Уравнение граничного эллипса пусть будет $\xi = \xi_0$, а эксцентриситет его ϵ . Большую полуось этого эллипса обозначим через a .

Как известно, связь между векторами \mathbf{B} и \mathbf{H} задается тензором

$$^2\mu = \begin{vmatrix} \mu_1 - i\mu_2 & 0 \\ i\mu_2 & \mu_1 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_3 \end{vmatrix}. \quad (1)$$

Из уравнений Максвелла для компоненты E_z волны $\bar{E}(\xi, \eta)e^{i\beta z - i\omega t}$ получим уравнение

$$\Delta^2 E_z + a_1 \Delta E_z + a_2 E_z = 0, \quad (2)$$

где

$$a_1 = \omega^2 \epsilon \left(\mu_3 + \frac{\mu_1^2 - \mu_2^2}{\mu_1} \right) - \beta^2 \left(1 + \frac{\mu_3}{\mu_1} \right),$$

$$a_2 = \frac{\mu_3}{\mu_1} [(\omega^2 \epsilon \mu_1 - \beta^2)^2 - \omega^4 \epsilon^2 \mu_2^2],$$

Δ — лапласиан в эллиптической системе координат.

Решение уравнения (2) ищем в виде

$$\begin{aligned} E_z = & \sum_{m=0}^{\infty} D_{2m+1}^1 C e_{2m+1}(\xi, q_1) c e_{2m+1}(\eta, q_1) + \\ & + \sum_{m=0}^{\infty} D_{2m+1}^2 C e_{2m+1}(\xi, q_2) c e_{2m+1}(\eta, q_2) + \\ & + \sum_{m=0}^{\infty} D_{2m+1}^3 S e_{2m+1}(\xi, q_1) s e_{2m+1}(\eta, q_1) + \\ & + \sum_{m=0}^{\infty} D_{2m+1}^4 S e_{2m+1}(\xi, q_2) s e_{2m+1}(\eta, q_2) \end{aligned} \quad (3)$$

и волн с нечетной вариацией по азимуту и в аналогичном виде для волн с четной вариацией. В выражении (3) $q_{1,2} = 1/4 k_{c_{1,2}}^2 a^2 e^2$, а $k_{c_{1,2}}^2$ — корни уравнения

$$k_{c_{1,2}}^4 - a_1 k_{c_{1,2}}^2 + a_2 = 0.$$

После того как E_z найдено, из уравнений Максвелла находятся и тангенциальные компоненты поля. Налагая на решения граничные условия

$$E_z(\xi_0, \eta) = 0, \quad E_\eta(\xi_0, \eta) = 0 \quad (4)$$

используя разложения $ce_{2m+1}(\eta, q)$ и $se_{2m+1}(\eta, q)$ соответственно по синусам и косинусам, приходим к четырем однородным бесконечным системам уравнений относительно произвольных пока коэффициентов D_{2m+1}^i ($i = 1, 2, 3, 4$). Они будут;

$$\sum_{m=0}^{\infty} \alpha_{2m+1}^{2r+1}(q_1) D_{2m+1}^1 + \alpha_{2m+1}^{2s+1}(q_2) D_{2m+1}^2 = 0, \\ \sum_{m=0}^{\infty} \beta_{2m+1}^{2r+1}(q_1) D_{2m+1}^3 + \beta_{2m+1}^{2s+1}(q_2) D_{2m+1}^4 = 0, \quad (5)$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} \rho_1 \delta_{2m+1}^{2r+1}(q_1) D_{2m+1}^1 + \rho_2 \delta_{2m+1}^{2r+1}(q_2) D_{2m+1}^2 = (2r+1) \rho_3 \sum_{m=0}^{\infty} \beta_{2m+1}^{2r+1}(q_1) D_{2m+1}^3, \\ \sum_{m=0}^{\infty} \rho_1 \varphi_{2m+1}^{2r+1}(q_1) D_{2m+1}^3 + \rho_2 \varphi_{2m+1}^{2r+1}(q_2) D_{2m+1}^4 = -(2r+1) \rho_3 \sum_{m=0}^{\infty} \alpha_{2m+1}^{2r+1}(q_1) D_{2m+1}^1.$$

В системе (5) приняты обозначения:

$$\alpha_{2m+1}^{2r+1}(q) = A_{2r+1}^{2m+1}(q) Ce_{2m+1}(\xi_0, q), \quad \beta_{2m+1}^{2r+1}(q) = B_{2r+1}^{2m+1}(q) Se_{2m+1}(\xi_0, q), \\ \varphi_{2m+1}^{2r+1}(q) = B_{2r+1}^{2m+1}(q) Se_{2m+1, \xi}(\xi_0, q), \quad \delta_{2m+1}^{2r+1}(q) = A_{2r+1}^{2m+1}(q) Ce_{2m+1, \xi}(\xi_0, q), \\ \rho_3 = \frac{\beta \mu_1}{i \mu_3} (k_{c_2}^2 - k_{c_1}^2), \quad k_0^2 = \omega^2 \epsilon \frac{\mu_1^2 - \mu_2^2}{\mu_1} - \beta^2, \\ \rho_{1,2} = \beta \omega^2 \epsilon \mu_2 + \frac{\mu_1^2 k_0^2}{\beta \mu_2 \mu_3} (k_0^2 - k_{c_{1,2}}^2),$$

A_{2r+1}^{2m+1} и B_{2r+1}^{2m+1} — коэффициенты разложения ce_{2m+1} и se_{2m+1} соответственно по косинусам и синусам.

Четыре рассматриваемых системы заменой переменных

$$D_{2k+1}^i = x_{4k+5-i}, \quad i = 1, 2, 3, 4,$$

сводятся в одну

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_{ik} x_i = 0, \quad (6)$$

где коэффициенты c_{ik} получаются приравнованием соответствующих членов в системах (5) и (6).

Относительно системы (6) можно доказать следующие соотношения, справедливые при любых e^2 и μ_2 :

$$\prod_{i=1}^{\infty} |c_{ii}| = 0, \quad \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} |c_{ik}| < +\infty. \quad (7)$$

Поэтому бесконечный определитель P , составленный из элементов матрицы $\|c_{ik}\|$, сходится абсолютно и, если P_n есть определитель n -го

порядка, полученный из P вычеркиванием в P всех строк и столбцов с номером $N > n$, то $\lim_{n \rightarrow \infty} P_n = P$.

Для существования нетривиального решения системы (6) необходимо чтобы было $P = 0$. Ограничиваясь случаем $n = 4$, получим приближенное уравнение для определения β , которое, как можно видеть, справедливо до членов, пропорциональных e^4 . Это уравнение будет

$$\left[\rho_1 \frac{Se'_{2m+1}(\xi_0, q_1)}{Se_{2m+1}(\xi_0, q_1)} - \rho_2 \frac{Se'_{2m+1}(\xi_0, q_2)}{Se_{2m+1}(\xi_0, q_2)} \right] \times \\ \times \left[\rho_1 \frac{Ce'_{2m+1}(\xi_0, q_1)}{Ce_{2m+1}(\xi_0, q_1)} - \rho_2 \frac{Ce'_{2m+1}(\xi_0, q_2)}{Ce_{2m+1}(\xi_0, q_2)} \right] = -(2m+1)^2 \rho_3^2. \quad (8)$$

При $e = 0$ уравнение (8) переходит в уравнение для круглого волновода и распадается на два уравнения для волн с различными направлениями вращения плоскости поляризации.

Уравнение (8) с указанной точностью относительно e^2 справедливо для любых значений μ_2 . Однако решение его, как и для круглого волновода, просто проводится лишь для слабогиротропной среды т. е. для случая $\mu_2 \ll 1$. Для этого случая критическое волновое число $k^2 = \omega^2 \epsilon_{\mu_1}$ для волны $H_{1n \text{ гир}}$ получается равным

$$k_{\pm}^2 = k_u^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} e^2 \pm \sqrt{\frac{1}{16} e^4 \left(\frac{\mu_{1n}^2 + 1}{\mu_{1n}^2 - 1} \right)^2 + \left[\frac{2\beta_0^2}{(\mu_{1n}^2 - 1) k_u^2} \frac{\mu_2}{\mu_1} \right]^2} \right\}, \quad (9)$$

где $k_u = \frac{\mu_{1n}}{a}$, $J_1(\mu_{1n}) = 0$.

Значение k_{\pm}^2 определяет две системы нормальных волн в гиротропном волноводе. Эти волны пока являются независимыми. Однако, если имеется причина, связывающая их, нетрудно показать, что большая ось эллипса поляризации результирующей волны поворачивается на единицу длины на угол ϕ , причем

$$\phi = \sqrt{\phi_e^2 + \phi_{\mu}^2}, \quad (10)$$

где ϕ_e — угол поворота большой оси эллипса поляризации за счет эллиптичности при $\mu_2 = 0$, а ϕ_{μ} — угол поворота большой оси эллипса поляризации за счет гиротропности при $e^2 = 0$, причем

$$\phi_e = \frac{1}{8} \frac{\mu_{1n}^2 + 1}{\mu_{1n}^2 - 1} \frac{k_0^2}{\beta_0} e^2, \quad \phi_{\mu} = \frac{\beta_0}{\mu_{1n}^2 - 1} \frac{\mu_2}{\mu_1}. \quad (11)$$

Отметим, что применение к данной задаче теории возмущений не приводит к выражениям (9), (10). Это обстоятельство можно объяснить, рассмотрев структуру нормальных волн $H_{1n \text{ гир}}^{\pm}$ и процесс их образования.

Можно показать, что коэффициенты D_{2m+1}^i при $m > 0$ по крайней мере пропорциональны $\mu_2 e^2$. Поэтому при малых μ_2 и e^2 с точностью до величин второго порядка малости для компоненты E_z справедливо выражение

$$E_z^{\pm} = D_0 \{ [Ce_1(\xi, q_1) ce_1(\eta, q_1) + i(\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 + 1}) Se_1(\xi, q_1) se_1(\eta, q_1)] + \\ + [Ce_1(\xi, q_2) ce_1(\eta, q_2) + i(\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 + 1}) Se_1(\xi, q_2) se_1(\eta, q_2)] \}. \quad (12)$$

Здесь $\alpha = \frac{1}{8} (\mu_{1n}^2 + 1) \frac{k_u^2}{\beta_0^2} \frac{\mu_1}{\mu_2} e^2$; D_0 определяется выбранным условием нормировки.

При $\alpha \rightarrow 0$ для данного μ_2 волны с компонентами E_z^\pm переходят в две вращающиеся волны круглого гиротропного волновода. При $\alpha \rightarrow \infty$ для фиксированного e^2 волны E_z^\pm переходят в две нормальных волны изотропного эллиптического волновода. Весь этот процесс перехода от одного типа нормальной волны к другому может произойти при сколь угодно малых μ_2 и e^2 . Поэтому малость величин μ_2 и e^2 не может рассматриваться как малость возмущения, и теория возмущений естественно дает противоречивые результаты лишь в областях $\alpha \ll 1$ и $\alpha \gg 1$.

Нормальные волны эллиптического волновода в каждой точке его поперечного сечения поляризованы эллиптически, и лишь на стенках волновода поляризация является линейной. В отличие от круглого волновода, на оси волновода волна поляризована эллиптически, и амплитуды право- и левовращающейся волны в указанном приближении будут соответственно равны:

$$E_{\text{пр}}^\pm = D' \left[(1 + \varphi^\pm) + \frac{q_0}{4} (1 - \varphi^\pm) \right], \quad E_{\text{лев}}^\pm = D' \left[(1 - \varphi^\pm) + \frac{q_0}{4} (1 + \varphi^\pm) \right], \quad (13)$$

где $\varphi^\pm = \alpha^\pm \sqrt{1 + \alpha^2}$, $q_0 = \frac{q_1 + q_2}{2}$, D' — некоторая постоянная.

Эллиптичности \mathcal{E}_0^\pm нормальных волн на оси волновода будут:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_0^- &= \frac{1 - q_0/4}{1 + q_0/4} |\varphi^-|, \\ \mathcal{E}_0^+ &= \frac{1 - q_0/4}{1 + q_0/4} \varphi^+ \quad \text{при } \frac{\mu_2}{\mu_1} > \frac{1 + \mu_{11}^2}{\beta_0^2 a^2}, \\ \mathcal{E}_0^+ &= \frac{1 + q_0/4}{1 - q_0/4} \frac{1}{\varphi^+} \quad \text{при } \frac{\mu_2}{\mu_1} < \frac{1 + \mu_{11}^2}{\beta_0^2 a^2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Из выражений (14) опять можно проследить весь процесс эволюции волн H_{11}^\pm гир.

3. Используя выражение для β , легко найти собственные частоты эллиптического резонатора длиной b , целиком заполненного ферритом. Для этого достаточно положить $\beta^\pm = n\pi/b$ и затем из выражений для β и k^\pm найти ω_0^\pm .

Заметим, что при помещении в волновод или резонатор образца феррита конечной длины у торца образца возникают высшие типы волн как по радиальной, так и по угловой координате. Однако при малой эллиптичности амплитуды высших типов волн по угловой координате будут малы.

Изложенное выше можно повторить аналогичным образом для плазмы.

Поступило
4 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Гинцбург, ДАН, 95, № 3 (1954). ² Г. Сул, Л. Уокер, Вопросы волнового распространения волн в гиротропных средах, 1955. ³ А. Д. Фокс, Е. Миллер, М. Т. Вейс, Свойства ферритов и их применение в диапазоне СВЧ, 1956.

В. И. СКОБЕЛКИН

О ФУНКЦИИ МАГНИТНОГО ПОТОКА В ТРЕХМЕРНОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком С. А. Векшинским 18 V 1959)

В работе ⁽¹⁾ сформулирован вариационный принцип, на основе которого дан метод приближенного решения краевых задач для плоских осесимметричных ферромагнитных систем в поле токов. В этих двух случаях, подобно тому как это делается в гидродинамике, поле определяется одной функцией магнитного потока Φ . Для плоских областей, в которых магнитная проницаемость постоянна и отсутствуют токи, функция магнитного потока рассматривается как мнимая часть комплексного потенциала, удовлетворяющая условиям Коши — Римана ⁽²⁾. В общем случае для описания трехмерного поля необходимо ввести две непрерывные всюду функции магнитного потока ϕ и ϑ , которые связаны с магнитной индукцией \mathbf{B} соотношением $\mathbf{B} = \nabla\phi \times \nabla\vartheta$. Поверхности $\phi = \text{const}$ и $\vartheta = \text{const}$ являются поверхностями магнитного потока; пересечения любых двух поверхностей ϕ и ϑ образуют силовые линии поля; произведения $(\phi_1 - \phi_2)(\vartheta_1 - \vartheta_2)$ определяют поток магнитной индукции в области, ограниченной поверхностями ϕ_1, ϕ_2 и ϑ_1, ϑ_2 . С помощью функций ϕ, ϑ возможно построить лагранжиан для трехмерного поля и обосновать в общем случае вариационный принцип, сформулированный в ⁽¹⁾. Для построения лагранжиана введем «вектор магнитного потока» $\mathbf{R} = \frac{1}{2c}(\phi\nabla\vartheta - \vartheta\nabla\phi)$ и «плотность потенциальной функции токов» $u = -\mathbf{jR}$, где \mathbf{j} — вектор плотности токов. Если через $w = \int_0^{B^2} \mathbf{H} d\mathbf{B}$ обозначить плотность магнитной энергии поля, то лагранжиан $L = w + u$.

Вариационный принцип может быть сформулирован следующим образом. Среди всех возможных соленоидальных полей магнитной индукции при выполнении заданных граничных условий для действительного поля замкнутой магнитостатической системы ⁽¹⁾ интеграл по пространству $E = \int_{\Omega} L d\omega$ принимает наименьшее значение.

Математическое выражение принципа сводится к уравнению $\delta E = 0$ при условии $\text{div } \mathbf{B} = 0$, которое выполняется тождественно, если за определяющие поле величины принять ϕ, ϑ . Используя тождество $\mathbf{H} d\mathbf{B} = d(B^2/2\mu)$ и выражая магнитную проницаемость μ (для изотропной среды) через

$$B^2 = (\nabla\phi \times \nabla\vartheta)^2 = \left(\frac{D(\phi, \vartheta)}{D(x, y)}\right)^2 + \left(\frac{D(\phi, \vartheta)}{D(y, z)}\right)^2 + \left(\frac{D(\phi, \vartheta)}{D(z, x)}\right)^2,$$

представим L в виде

$$L = -\frac{1}{2c} \mathbf{j}(\phi\nabla\vartheta - \vartheta\nabla\phi) + \frac{1}{4\pi} \int_0^{B^2} \frac{dB^2}{2\mu(B^2)} = L(\mathbf{j}, \phi, \vartheta, \nabla\phi, \nabla\vartheta). \quad (1)$$

Условие минимума E приводит к уравнению

$$\delta E = \int_{\Omega} \left\{ \left(\frac{\partial L}{\partial \phi} - \nabla \frac{\partial L}{\partial \nabla \phi} \right) \delta \phi + \left(\frac{\partial L}{\partial \vartheta} - \nabla \frac{\partial L}{\partial \nabla \vartheta} \right) \delta \vartheta \right\} d\omega + \\ + \sum_s \int_s \left[\frac{\partial L}{\partial \nabla \phi} \delta \phi + \frac{\partial L}{\partial \nabla \vartheta} \delta \vartheta \right] \mathbf{n} ds + \int_{\sigma} \left(\frac{\partial L}{\partial \nabla \phi} \delta \phi + \frac{\partial L}{\partial \nabla \vartheta} \delta \vartheta \right) \mathbf{n} d\sigma = 0, \quad (2)$$

где \mathbf{n} — нормаль к поверхностям, на которых терпят разрывы магнитная проницаемость μ или ток j ; символ $[A]_s$ определяет разность значений величины A по обеим сторонам поверхностей разрыва s ; σ — некоторая поверхность, охватывающая магнитоэстатическую систему.

Учитывая, что $\frac{\partial L}{\partial \nabla \phi} = \frac{1}{2c} \mathbf{j} \vartheta + \frac{1}{4\pi\mu} \mathbf{B} \times \nabla \vartheta$, $\frac{\partial L}{\partial \nabla \vartheta} = -\frac{1}{2c} \mathbf{j} \phi - \frac{1}{4\pi\mu} \mathbf{B} \times \nabla \phi$ и $\text{div } \mathbf{j} = 0$ (или, что то же самое, $[\mathbf{j}\mathbf{n}]_s = 0$), интегралы в (2) по поверхностям s и σ можно преобразовать к виду

$$\frac{1}{4\pi} \sum_s \int_s [(\nabla \vartheta \delta \phi - \nabla \phi \delta \vartheta) \mathbf{n} \times \mathbf{H}]_s ds + \frac{1}{4\pi} \int_{\sigma} (\nabla \vartheta \delta \phi - \nabla \phi \delta \vartheta) \mathbf{n} \times \mathbf{H} d\sigma.$$

Так как вне токов, которые занимают ограниченное пространство, поле \mathbf{H} имеет потенциал, то можно выбрать такую поверхность σ , чтобы $\mathbf{H} = 0$. Это сделать всегда возможно, так как необходимым и достаточным условием существования поверхности, ортогональной ко всем силовым линиям \mathbf{H} , является условие $\mathbf{H} \text{ rot } \mathbf{H} = 0$.

Тогда (2) примет вид

$$\delta E = \int_{\Omega} \left\{ \left(\frac{\partial L}{\partial \phi} - \nabla \frac{\partial L}{\partial \nabla \phi} \right) \delta \phi + \left(\frac{\partial L}{\partial \vartheta} - \nabla \frac{\partial L}{\partial \nabla \vartheta} \right) \delta \vartheta \right\} d\omega + \\ + \frac{1}{4\pi} \sum_s \int_s [(\nabla \vartheta \delta \phi - \nabla \phi \delta \vartheta) \mathbf{n} \times \mathbf{H}]_s ds = 0. \quad (3)$$

Из (3), в частности, получаем два уравнения эллиптического типа (уравнения Остроградского), из которых можно определить ϕ , ϑ :

$$\frac{\partial L}{\partial \phi} - \nabla \frac{\partial L}{\partial \nabla \phi} = \left(\frac{1}{4\pi} \text{rot } \mathbf{H} - \frac{1}{c} \mathbf{j} \right) \nabla \vartheta = 0, \\ \frac{\partial L}{\partial \vartheta} - \nabla \frac{\partial L}{\partial \nabla \vartheta} = \left(-\frac{1}{4\pi} \text{rot } \mathbf{H} + \frac{1}{c} \mathbf{j} \right) \nabla \phi = 0, \quad (4)$$

естественные граничные условия

$$\left[\frac{\partial L}{\partial \nabla \phi} \mathbf{n} \right]_s = \frac{1}{4\pi} [\nabla \vartheta \mathbf{n} \times \mathbf{H}]_s = 0, \\ \left[\frac{\partial L}{\partial \nabla \vartheta} \mathbf{n} \right]_s = -\frac{1}{4\pi} [\nabla \phi \mathbf{n} \times \mathbf{H}]_s = 0, \quad (5)$$

эквивалентные граничному условию $[H_{\tau}]_s = 0$. Уравнения (4) определяют проекции вихря магнитного поля на нормали к поверхностям магнитного тока.

Для доказательства существования сильного минимума E и теоремы единственности для поля \mathbf{H} необходимо построить функцию Вейерштрасса \mathcal{E} вариационной проблемы. По определению (^{4, 5}):

$$\mathcal{E}(L) = L(\mathbf{j}, \phi, \vartheta, \nabla \phi, \nabla \vartheta) - L(\mathbf{j}, \phi, \vartheta, \nabla \bar{\phi}, \nabla \bar{\vartheta}) - \\ - \sum_{i=1}^2 \left\{ \frac{\partial \bar{L}}{\partial \bar{p}_i} (p_i - \bar{p}_i) + \frac{\partial \bar{L}}{\partial \bar{q}_i} (q_i - \bar{q}_i) + \frac{\partial \bar{L}}{\partial \bar{r}_i} (r_i - \bar{r}_i) \right\},$$

где $\bar{L} = L(\mathbf{j}, \phi, \vartheta, \nabla \bar{\phi}, \nabla \bar{\vartheta})$, $p_1 = \partial \phi / \partial x$, $p_2 = \partial \vartheta / \partial x$, $q_1 = \partial \phi / \partial y$,

$q_2 = \partial\vartheta/\partial y$, $r_1 = \partial\phi/\partial z$, $r_2 = \partial\vartheta/\partial z$. Очевидно, что для магнитостатической системы $\mathcal{E}(L) = \mathcal{E}(w + u) = \mathcal{E}(w)$, так как $\mathcal{E}(u) \equiv 0$.

Для построения функции $\mathcal{E}(w)$ достаточно, чтобы выполнялись д условия ⁽³⁾:

1. Всякое решение уравнения $\delta E = 0$ удовлетворяет самосопряженным уравнениям (4).

2. Если (ϕ, ϑ) — решение уравнения $\delta E = 0$, то существует по крайней мере одна система гиперповерхностей Ψ, Θ , удовлетворяющих уравнениям (4), которые покрывают гиперповерхности-экстремали ϕ, ϑ , зависящие по крайней мере от одного параметра α и такие, что на поверхности-экстремали выполняются условия Якоби: $\partial\Psi/\partial x = p_1$, $\partial\Theta/\partial x = p_2$, $\partial\Psi/\partial y = q_1$, $\partial\Theta/\partial y = q_2$, $\partial\Psi/\partial z = r_1$, $\partial\Theta/\partial z = r_2$.

Условие 1 выполняется всегда, так как оно является условием стационарности E . Условие 2 также выполняется, так как за Ψ и Θ можно принять $\phi + \alpha$ и $\vartheta + \alpha$. Как показано в ^(4,5), для лагранжиана типа $L^* = w$ соответствующая фазовая гиперповерхность выпукла и $\mathcal{E}(w) \geq 0$. Следовательно, $\mathcal{E}(L) = \mathcal{E}(w) \geq 0$, откуда следует существование сильного минимума E , если только E сходится.

Первичное магнитное поле в вакууме убывает с расстоянием как R^{-1} , а вторичное поле, появляющееся от индуцированного намагничивания, убывает как R^{-3} . Следовательно, общее поле убывает как R^{-2} . Входящая в L потенциальная функция токов дает конечное значение при интегрировании по Ω .

Первое начало термодинамики для магнетика имеет вид ⁽⁶⁾

$$\delta F = -S\delta T + \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \mathbf{H} \delta \mathbf{B} d\omega, \quad (7)$$

где F — полная свободная энергия магнетика в объеме Ω ; S — энтропия, T — температура. Если варьировать ϕ, ϑ при $T = \text{const}$ и при фиксированных значениях на σ , то $\delta E = 0$. Поэтому из (6) следует $\delta F = \delta E$.

— $\delta \int u d\omega = -\delta \int u d\omega$, откуда $\int u d\omega = -F$. С другой стороны $F = \frac{1}{2c} \sum j_a \Phi_a$, где Φ_a — поток магнитной индукции через контур a — тока, откуда

$$\int_{\Omega} u d\omega = -\frac{1}{2c} \sum_a j_a \Phi_a.$$

Вне области токов L убывает как R^{-4} , следовательно, $\int L d\omega$ сходится. Если ϕ, ϑ удовлетворяют условиям, при которых напряженность магнитного поля \mathbf{H} убывает как R^{-2} , то из сходимости E и положительности функции Вейерштрасса \mathcal{E} следует ^(4,5) единственность поля \mathbf{H} , удовлетворяющего системе (4) и граничным условиям (5). Так как истинное поле удовлетворяет уравнениям Максвелла $\text{rot } \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}$, а следовательно

уравнениям (4), то в силу теоремы единственности уравнения (4) и уравнения Максвелла эквивалентны. Существование сильного минимума E теорема единственности для поля \mathbf{H} дают возможность построить минимизирующие последовательности $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n, \dots$ и $\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_n, \dots$ сходящиеся по методу Ритца к таким значениям ϕ, ϑ , которые определяют истинную индукцию \mathbf{B} , убывающую с расстоянием как R^{-2} .

Методы построения таких последовательностей и полных систем функций даны в ⁽¹⁾. Если область Ω ограничена экраном, через который магнитный поток невозможен, то на экране должны выполняться граничные условия $\phi = \vartheta = 0$. Во всех случаях на поверхности разрыва μ из условий (5) вытекает равенство касательных составляющих поля \mathbf{H} по обеим сторонам поверхности разрыва.

Равенство нормальных к поверхности z составляющих магнитной индукции следует из непрерывности функций ϕ , ϑ . Если положить $z = f(x, y)$, $\vartheta = z$, $\mathbf{j} = \mathbf{j}(x, y)$, то как частный случай получим плоскую магнитостатическую систему; для симметричной относительно оси x системы $\phi = f(r, x)$, $\vartheta = \arctg \frac{z}{y}$, $\mathbf{j} = \mathbf{j}(r, x)$, где $r^2 = y^2 + z^2$. Оба эти случая рассмотрены в (1).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Скобелкин, Р. Н. Соломко, ЖЭТФ, 28, в. 4 (1955). ² F. Olfendoff, Berechnung magnetischer Felder, Wien, 1952. ³ Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, 1, 1951. ⁴ В. И. Скобелкин, ДАН, 108, 5 (1956). ⁵ В. И. Скобелкин, ЖЭТФ, 31, в. 2 (8) (1956). ⁶ Л. Д. Ландау, М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., 1957, стр. 175

К. А. ОСИПОВ

СТРОЕНИЕ И ЭНЕРГИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В МЕТАЛЛАХ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 5 V 1959)

В теории дислокаций ⁽¹⁻⁴⁾ доказано, что границы между кристаллами при малых углах их дезориентации могут быть однозначно описаны как определенные системы дислокаций. Энергия границы может рассматриваться как энергия образования системы дислокаций, она представляет собой энергию деформации сдвига в кристаллической решетке и является функцией угла дезориентации. В случае больших углов описание границы помощью системы дислокаций теряет свою однозначность и соотношение между атомами на границе является аналогичным соотношению, существующему в жидкости, так что граница с большим углом дезориентации эквивалентна слою жидкости толщиной несколько атомных размеров ⁽³⁾. При углах более 15° Смолуховский ⁽⁵⁾ допускал возможность объединения отдельных дислокаций в пучки, гроздья, кучи с образованием «больших дислокаций», разделенных мало разупорядоченными областями решетки, только при углах более 35° эти коагулированные дислокации образуют на границе сплошную разупорядоченную область. Энергии различных типов границ зерен были вычислены Ридом и Шокли ⁽¹⁻³⁾ и ван дер Мерве ⁽⁶⁾. Уравнение Шокли — Рида может быть представлено в форме

$$\gamma = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)} \theta (A - \ln \theta),$$

где γ — энергия на единицу площади границы; μ — модуль сдвига, который берется в предположении упруго-изотропной среды; b — вектор Бургерса; ν — коэффициент Пуассона; θ — угол дезориентации или угол осевого поворота сопрягающихся кристаллов около общей оси, лежащей в плоскости границы; A — параметр, зависящий от неупругой энергии ядра дислокации.

Уравнение (1) было выведено для границы, симметрично наклонной к небольшим углам $\theta/2$ по отношению к двум кристаллам с простой кубической решеткой. Было, однако, показано, что аналогичное по форме уравнение справедливо для общего случая границы между кристаллами кубической симметрии; усложнение типа границы и структуры сопрягающихся кристаллов приводит не к изменению вида уравнения, а только к некоторым изменениям отдельных его членов.

Хотя теория ограничивает применимость уравнения (1) областью малых углов дезориентации (не более 15°), когда расстояние между дислокациями на границе $h \gg b$, оно хорошо согласуется с экспериментальными значениями энергии границ зерен в металлах даже при относительно больших углах (25—30°), когда $h \approx b$. Соответствие теории с экспериментом для больших углов Рид объясняет возможным частичным взаимоуничтожением ошибок при больших углах. Возможно, однако, что объяснение может быть дано на основе вышеуказанной дислокационной модели Смолуховского.

Покажем теперь на примере металлов с гранецентрированной и объемноцентрированной кубическими решетками, что энергия границ зерен с большими углами дезориентации, рассчитанная по уравнению (1), по величине

ень близко совпадает с энергией активации процессов возникновения в кристаллах очагов предельной термодинамической неустойчивости атомов в кристалле или очагов «локального плавления», понятие о которой изложено автором в работах (6-10) и значения которой для многих металлов были рассчитаны (7) по уравнению

$$q = -T_s \left[\frac{H_{T_s} - H_{298^\circ}}{T_s - 298^\circ} (6,7 - \ln T_s) - S_{298^\circ} \right], \quad (2)$$

где $H_{T_s} - H_{298^\circ}$ — разность значений теплосодержания твердого металла при температуре плавления T_s и при стандартной температуре $298,16^\circ \text{K}$; S_{298° — энтропия твердого металла при стандартной температуре.

Для расчетов по уравнению (1) в случае металлов с гранецентрированной и объемноцентрированной кубическими решетками, будем принимать: μ соответствует средним значениям модуля сдвига в реальных металлах при комнатной температуре; $b \cong a$, где a — постоянная решетки; $\nu \cong 0,34$; число атомов на единицу площади границы зерен будем принимать равным среднему числу атомов на единицу площади различных плоскостей в кристаллах, т. е. $n \cong 1/4r^2$, где r — радиус атома, равный $0,353a$ и $0,433a$ соответственно для металлов с гранецентрированной и объемноцентрированной кубическими решетками. По ван дер Мерве (4) параметр A применительно к уравнению (1) можно принять равным $\ln[e(1-\nu)\mu_0/2\mu(1-2\nu)]$, где e — основание натуральных логарифмов; μ_0 — константа порядка величины модуля сдвига μ ; принимая $\mu = \mu$ и $\nu = 0,34$, получим $A \cong 1$.

По уравнению (1) энергия γ рассчитывается обычно в эргах на 1 см^2 . Энергия границы на один атом будет равна $E = \gamma/n$.

Пользуясь указанными выше значениями соответствующих величин, из уравнения (1) получим:

$$E \cong 1,35 \theta (1 - \ln \theta) \mu r^3 \quad (3)$$

для металлов с гранецентрированной кубической решеткой и

$$E \cong \theta (1 - \ln \theta) \mu r^3 \quad (4)$$

для металлов с объемноцентрированной кубической решеткой.

На рис. 1 представлен график функции E по уравнению (3). На рисунке видна широкая область максимума. При $\theta = 1$ радиан произведение $\theta(1 - \ln \theta) = 1$, и оно является максимальным. Поэтому максимальные значения энергии границы, рассчитанные на один атом на границе, согласно уравнениям (3) и (4) будут

$$E_m \cong 1,35 \mu r^3, \quad (5)$$

$$E_m \cong \mu r^3, \quad (6)$$

ответственно для металлов с гранецентрированной и объемноцентрированной кубическими решетками.

Значения E_m , рассчитанные по уравнениям (5) и (6) для ряда металлов приведены в табл. 1. Там же приведены значения μ , r^3 и q и отношение E_m/q . Из таблицы видно, что для большинства рассмотренных металлов значения E_m и q близко совпадают; для алюминия расхождение

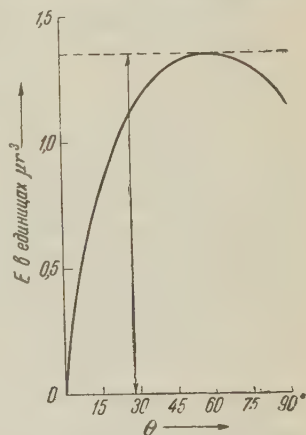


Рис. 1. Энергия границ зерен E в зависимости от угла дезориентации θ для металлов с гранецентрированной кубической решеткой. Единица измерения μr^3 , рассчитано по уравнению (3).
 $E_m \cong 1,35 \mu r^3 \cong q$

между ними составляет 93%, что обусловлено, возможно, завышенным значением модуля сдвига для алюминия. В среднем для рассмотренных металлов можно принять

$$E_m \sim q.$$

Выполнение соотношения (7) может означать, что энергия образования дислокаций на границах зерен в металлах не может превосходить величину q , которая рассматривалась нами ранее (7, 9, 10) как предельное, критическое состояние термодинамической неустойчивости атомов в кристалле, в частности соответствующее, например, «локальному плавлению» в кристаллической среде. Теперь величина q может рассматриваться также как предельная энергия деформации сдвига в кристаллической решетке, которая будет «локально расплавлена» в тех своих объемах, где это значение энергии достигнуто.

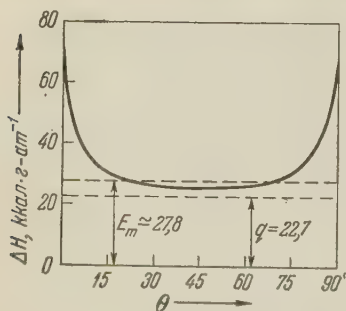


Рис. 2. График экспериментальных значений энергии активации ΔH самодиффузии по границам бикристаллов никеля в зависимости от угла дезориентации θ кристаллов (12). Значение E_m рассчитано по уравнению (5), значение q — по уравнению (2)

Наличие соотношения (7) согласуется с представлением Шокли и Рида (3) о границе с большими углами дезориентации как слое жидкости толщиной в несколько атомных размеров, хотя, возможно, структуру такой границы лучше рассматривать как эквивалентную структуре кристалла при температуре плавления.

Энергия границ зерен обусловлена дезориентацией сопрягающихся кристаллов, и ее источником не являются тепловые колебания атомов. Поэтому равенство $E_m \simeq q$, где q представляет собой энергию активации ряда процессов в металлах (6-10), может рассматриваться как указание, что для ряда процессов, могущих протекать на границах с большими углами дезориентации, активированное состояние уже подготовлено дезориентацией зерен, т. е. оно обусловлено здесь чисто геометрическим фактором, и тепловой активации процессов не требуется. Этот вывод можно проиллюстрировать на примерах самодиффузии по границам зерен бикристаллов никеля и роста зерен в свинце.

На рис. 2 показана зависимость энергии активации самодиффузии ΔH по границам зерен бикристаллов никеля (99,99%) в зависимости от угла θ по экспериментальным данным Апдзегрове и Синнота (13). Там же указаны рассчитанные нами для никеля значения E_m и q . Видно, что полученное из опыта минимальное значение $\Delta H = 26$ ккал·моль⁻¹, остающееся примерно постоянным для углов 20—70°, очень близко совпадает с теоретическими значениями E_m и q . Из этого можно заключить, что в никеле активированное состояние на границах с углами 20—70° подготовлено геометрическим фактором. Для границы с малыми углами, где энергия сдвигообразования не достигает своего предельного значения, можно допустить действие двух источников возникновения активированного состояния: дезориентации зерен и тепловых колебаний атомов.

Боллинг и Винегард (14) изучали при температурах 168—318° рост зерен в полностью рекристаллизованном свинце (99,9999%) и получили значение энергии активации $\Delta H = 6,7$ ккал·моль⁻¹. При этом они пришли к какой-либо определенной интерпретации физической природы этого небольшого значения энергии активации. В связи с этим отметим, что указанное значение ΔH близко совпадает со значениями E_m и q . Действительно, из табл. 1 видно, что для свинца $E_m \simeq 7,37$ ккал·моль⁻¹, $q = 8,02$ ккал·моль⁻¹. Так как $\Delta H \simeq E_m$, то можно сделать вывод, что активированное состояние на границах зерен свинца, рост которых изуча-

работе (¹⁴), было обусловлено дезориентацией зерен. Энергия активации в этом случае соответствовала предельному значению энергии границ зерен.

Маккензи и Мотт (¹⁵) ранее показали, что для металлов Ag, Al, Au, Cu справедливо соотношение

$$\mu(a/2)^3 \simeq 9,34 L, \quad (8)$$

μ — модуль сдвига в плоскости плотнейшей упаковки, a — постоянная решетки, L — скрытая теплота плавления. Так как $a = 0,353 r$, то соотношение (8) можно написать в виде $\mu r^3 \simeq 3,3 L$. Применяя для плоскости плотнейшей упаковки $n \simeq 1/3,5 r^2$, и максимального значения энергии границ зерен можно получить $E_m \simeq 1,2 \mu r^3$, что с учетом соотношения (8) дает $\simeq 4L$.

На основании соотношения (8) Маккензи и Мотт сделали вывод, что нарушение решетки при плавлении является таким же, как и при сдвиге, и что скрытая теплота плавления по своей природе является такой же, как и энергия сдвига или межкристаллитная энергия. С этим выводом согласуется наше утверждение, что величина q может рассматриваться как энергия сдвигообразования в кристаллической решетке; при этом межкристаллитная энергия с величиной q имеет более близкую связь, чем с величиной L , как это можно видеть из приведенных нами соотношений.

Мотт (¹⁶) рассчитал значение энергии активации процесса взаимного проникновения двух плотно упакованных кристаллических плоскостей металла, находящихся в контакте и имеющих одинаковую ориентацию. Он нашел, что энергия активации $m\Delta H_c$, необходимая для того, чтобы сдвинуть атомы одной плоскости относительно другой, может быть выражена в виде $m\Delta H_c = 3m\mu(a/2)^3/4\pi^2$, где a — постоянная решетки, и для алюминия ΔH_c было получено порядка величины скрытой теплоты плавления. Принимая $r = 0,353 a$, из этого уравнения можно получить $\Delta H_c = 0,22 \mu r^3$, согласно сказанному выше, $\Delta H_c \simeq 0,16 q$. Следует отметить малость величины ΔH .

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
30 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Т. Рид, Дислокации в кристаллах, пер. с англ., М., 1957. ² А. Х. Котелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, пер. с англ., М., 1958.
- ³ T. Read, W. Shockley, Dislocation Models of Grain Boundaries, Imperfection in Nearly Perfect Crystals, N. Y.—London, 1952, p. 352. ⁴ J. H. van der Merwe, C. Phys. Soc., A, 63, № 366A, 616 (1950). ⁵ R. Smoluchowski, Phys. Rev., № 3, 482 (1952). ⁶ К. А. Осипов, Изв. АН СССР, ОТН, № 7 (1957).
- ⁷ К. А. Осипов, ДАН, 121, № 4 (1958). ⁸ К. А. Осипов, ДАН, 121, № 5 (1958).
- ⁹ К. А. Осипов, Изв. АН СССР, ОТН, № 9 (1958). ¹⁰ К. А. Осипов, Neue Jg., H. 10, Oktober (1958). ¹¹ J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Organic and Theoretical Chemistry, 1952—1953. ¹² Г. Б. Бокий, ДАН, 89, № 3 (1953).
- ¹³ W. R. Upthegrove, M. J. Sinnott, Trans. ASM, 50 (1958).
- ¹⁴ F. Bolling, W. C. Winegard, Acta Metall., 6, № 4, 283 (1958).
- ¹⁵ K. Mackenzie, N. F. Mott, Proc. Phys. Soc., A, 63, p. 4, № 364 A, 411 (1950).
- ¹⁶ N. F. Mott, Proc. Phys. Soc., 60, p. 4, № 340, 391 (1948).

Л. В. КИРЕНСКИЙ, М. К. САВЧЕНКО и И. Ф. ДЕГТЯРЕВ

О ТЕХНИЧЕСКОМ НАМАГНИЧИВАНИИ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 22 V 1959)

Согласно современным представлениям техническое намагничивание складывается из процесса смещения границ между доменами и процесса вращения⁽¹⁾. По завершении процесса смещения кристалл оказывается намагниченным до насыщения как единое целое вдоль оси легкого намагничивания, ближайшей к направлению поля; процесс же вращения считается завершенным, когда вектор намагниченности совпадает по направлению с вектором поля. Процесс смещения границ и процесс вращения частично перекрываются на некотором сравнительно небольшом участке технической кривой намагничивания. Наличие этих процессов не вызывает никаких сомнений и может быть легко обнаружено⁽²⁾.

Однако, как показывают наблюдения за изменением доменной структуры, процесс намагничивания в общем случае не может быть описан только процессами смещения и вращения. Во многих случаях кроме этих двух процессов наблюдается еще один, который сводится к перестройке доменной структуры. Процесс вращения завершает техническое намагничивание, процесс смещения границ предшествует перестройке доменной структуры. В настоящей работе сообщается об этой перестройке.

Проведение эксперимента. Исследование производилось на кристаллах железа с 3% кремния. Образцы вырезались в форме дисков диаметром 20 мм и толщиной от 0,3 мм и меньше. Поверхность образцов совпадала с кристаллографической плоскостью (110). Образцы отжигали в вакууме в течение 2—3 час. с последующим медленным охлаждением, затем подвергались электрополировке. Изменения доменной структуры в магнитном поле нарастающей напряженности изучались методом порошковых фигур и с помощью магнитооптического эффекта Керра⁽³⁾.

Результаты наблюдений и их анализ. Изменение доменной структуры при намагничивании по различным направлениям, лежащим в плоскости образца, выявленное магнитооптическим методом, показано на рис. 1. В отсутствие поля исходные фигуры состоят из параллельных светлых и темных полос, которые соответствуют доменам, намагниченным вдоль и против легкой оси [001], расположенной горизонтально.

Как видно из рисунков, изменение доменной структуры при намагничивании по различным направлениям происходит неодинаково. При намагничивании вдоль легкой оси (рис. 1 а) наблюдается только смещение 180° границ.

На рис. 1 б показано изменение доменной структуры при намагничивании того же образца под углом 55° к легкой оси. В этом случае в полях до 100 эрст. в основном наблюдается расширение светлых полос, т. е. смещение границ. В полях 100—200 эрст. происходит перестройка доменной структуры. При визуальном наблюдении этой перестройки виден ее ярко выраженный скачкообразный характер. С дальнейшим ростом до 300 эрст. наблюдается процесс смещения междоменных границ вновь возникающих структур.

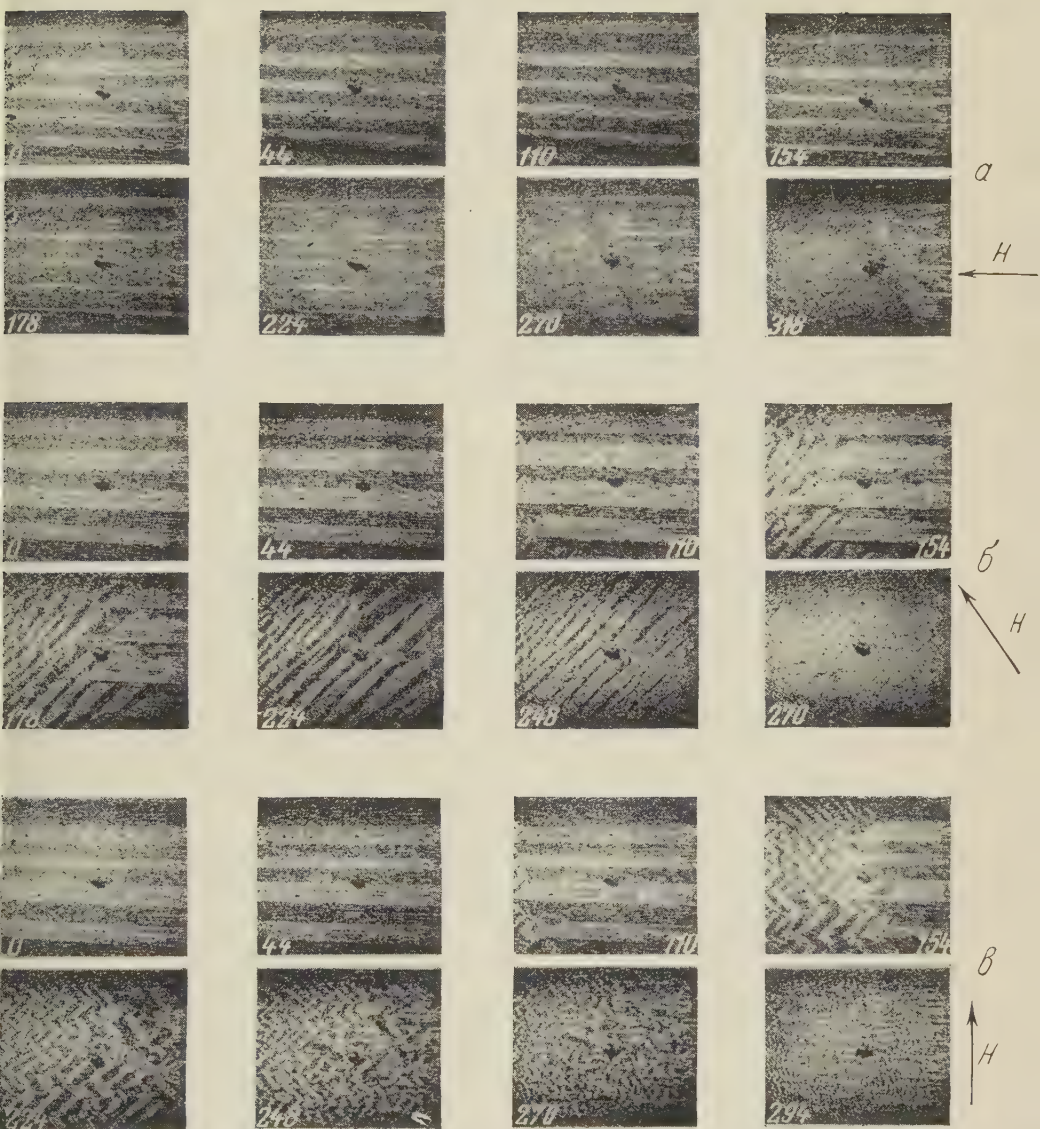
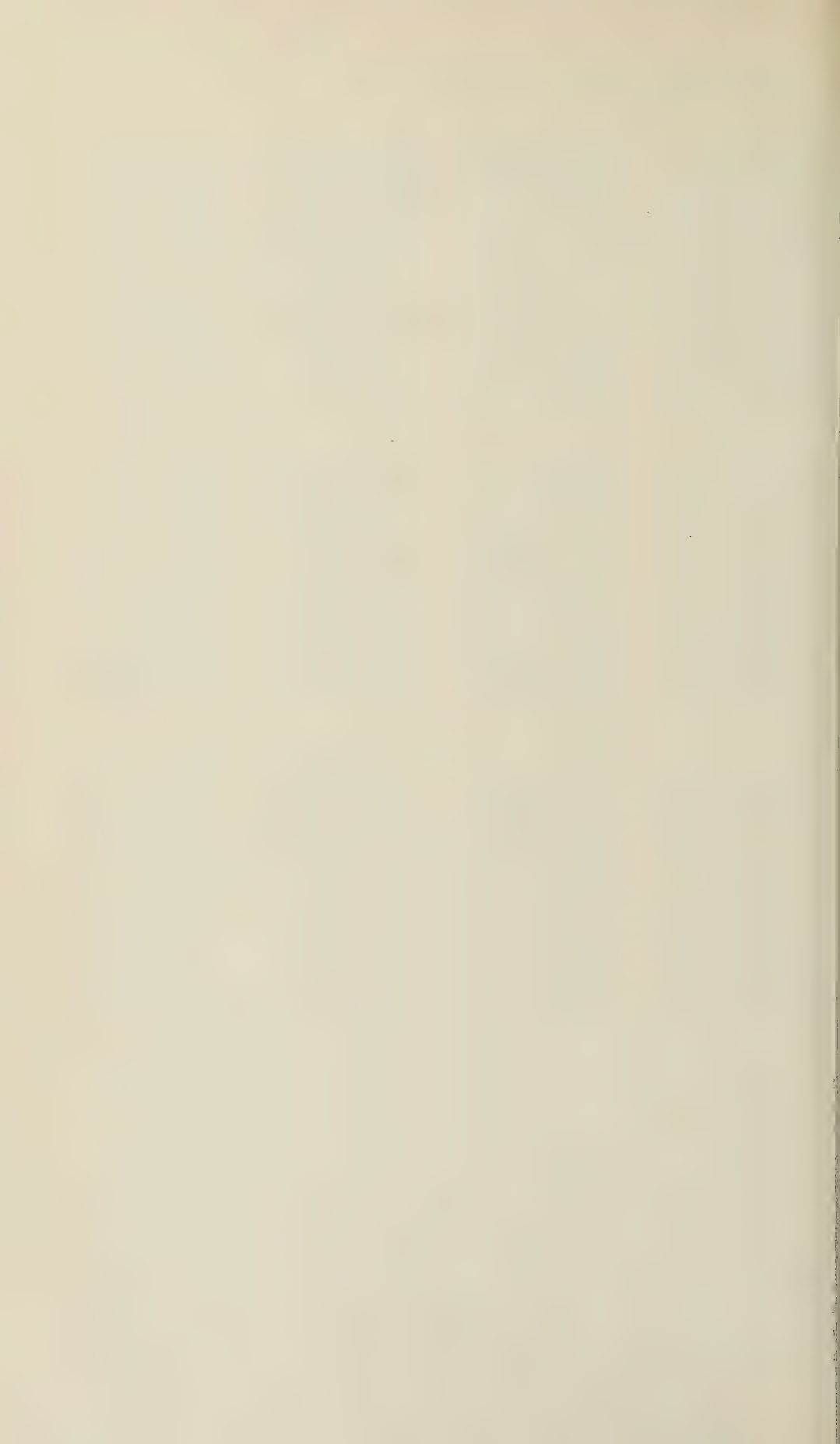


Рис. 1. Динамика доменной структуры при намагничивании: *a* — вдоль легкой оси (горизонтальная); *б* — под 55° к легкой оси; *в* — вдоль среднего направления намагничивания (вертикальное). Величины внешних намагничивающих полей указаны около рисунков. $5\times$



Еще более сложное изменение доменной структуры наблюдается при намагничивании под углом 90° к легкой оси, т. е. в направлении $[110]$. В этом случае процесс смещения практически не наблюдается (рис. 1 в). В полях примерно до 90 эрст. доменная структура почти не изменяется. С дальнейшим ростом поля (примерно от 90 до 200 эрст.) первоначальная структура доменов разрушается, идет перестройка к новому виду доменов в виде ломаных полос. При еще большем увеличении поля происходит дальнейшее дробление доменов на более мелкие, и фигуры принимают вид изви-

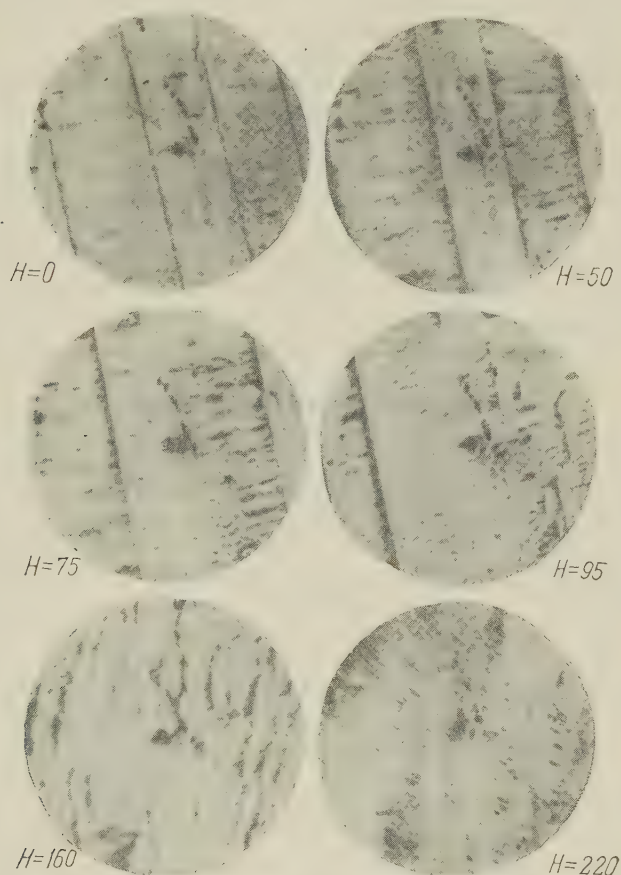


Рис. 2. Динамика доменной структуры при намагничивании под углом 72° к легкой оси. Направление поля горизонтальное. $90\times$

листых полос с преимущественным направлением вдоль оси $[110]$, т. е. по полю. С уменьшением напряженности поля процесс протекает в обратном порядке. Как видно из этого рисунка, а также из визуальных наблюдений, в течение всего процесса намагничивания смещения границ не наблюдается, а происходящая перестройка фигур идет в виде скачков, при которых перемагничиваются отдельные объемы образца. Очевидно, что такое резкое изменение фигур обусловлено существенным изменением доменной структуры внутри образца.

Подобное изменение доменной структуры наблюдалось при намагничивании и под другими углами к легкой оси, превышающими угол $\sim 30^\circ$. На рис. 2 показано подобное изменение доменной структуры, выявленное порошковым методом при намагничивании под углом 72° к легкой оси. Характер изменения доменной структуры в основе такой же, как и при выявлении

нии ее магнитооптическим методом. Имеется только небольшая разница в деталях, которые обусловлены разным характером самих методик и увеличением при фотосъемке.

Приведенные фотографии показывают, что намагничивание за счет перестройки доменной структуры происходит тем в большей мере, чем ближе к 90° угол между направлениями легкой оси и намагничивающего поля. Если этот угол составляет точно 90° , то никакого смещения практически не наблюдается и не должно наблюдаться, так как намагниченность во всех доменах кристалла одинаково направлена по отношению к полю и перпендикулярна ему. Намагничивание в этом случае происходит за счет поворота к направлению поля вектора отдельных участков образца. Но этот поворот совершенно не сходен с характером процесса вращения, каким он представляется до настоящего времени — поворотом вектора J_s всего образца в целом после окончания процессов смещения границ.

Таким образом, техническое намагничивание ферромагнетиков не исчерпывается процессами смещения границ и вращения. Значительную роль в процессах намагничивания играет процесс перестройки доменной структуры, которой соответствует, по-видимому, максимальная магнитная проницаемость и наибольшее число скачков Баркгаузена (⁴).

Институт физики
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
14 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Вонсовский, Я. С. Шур, Ферромагнетизм, 1948. ² Л. В. Киренский, В. Д. Дылгеров, Физ. металл. и металловед., **3**, 216 (1956). ³ Л. В. Киренский, В. Д. Дылгеров, М. К. Савченко, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 1250 (1957); F. Bitter, Phys. Rev., **38**, 1903 (1931); N. S. Akulov, M. V. Dehtjag, Ann. d. Phys., **15**, 750 (1932); Л. В. Киренский, И. Ф. Дегтярев, ЖЭТФ, **35**, 584 (1958). ⁴ В. Ф. Ивлев, В. Л. Ильюшенко, Л. И. Асеева, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 1250 (1957).

М. И. РОМАНОВ

АЛГЕБРАИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ АПЕРИОДИЧНОСТИ ЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком В. С. Кулебакиным 22 XI 1958)

А. В. Михайлов установил графо-аналитический критерий аperiodичности для общего случая линейных систем автоматического регулирования⁽¹⁾. Известны также и некоторые другие возможные способы⁽²⁻⁵⁾, в том числе и аналитические, которые, однако, являются очень трудоемкими. В настоящей работе излагается алгебраический критерий аperiodичности*, основанный на структуре аналогичный известному критерию Раута — Гурвитца отрицательности вещественных частей всех нулей полинома.

Устанавливается следующее предложение:

Целый вещественный полином $f(x)$ с положительными коэффициентами не имеет кратных нулей. Для того чтобы все нули $f(x)$ были вещественными и отрицательными, необходимо и достаточно, чтобы форма Эрмита, принадлежащая к $\varphi(x) = f(x) - jf'(x)$ и $\varphi^*(x) = f'(x) - jf(x)$, была положительной, определенной.

Пусть полином $f(x)$ с вещественными положительными коэффициентами не имеет кратных нулей и все нули вещественны и отрицательны. Тогда нули $f(x)$ и его производной $f'(x)$ перемежаются.

Далее, составим функцию $\varphi(x) = f(x) + jf'(x)$. Поскольку $f(x)$ и $f'(x)$ являются вещественными полиномами и степень $f(x)$ не ниже степени $f'(x)$, то, согласно теореме Эрмита — Биллера⁽⁷⁻⁹⁾, все нули $\varphi(x)$ лежат в нижней полуплоскости ($\text{Im } x_i < 0$). И обратно, если все нули $\varphi(x)$ лежат в нижней полуплоскости, то все нули $f(x)$ и $f'(x)$ вещественны, различны и между собой перемежаются, а следовательно отрицательны. Таким образом, если мнимые части всех нулей $\varphi(x)$ отрицательны, то все нули $f(x)$ вещественны и отрицательны. С другой стороны, перевод всех нулей $\varphi(x)$ из нижней полуплоскости в верхнюю и из последней в нижнюю осуществлен в сопряженной функции $\bar{\varphi}(x)$. Следовательно, все нули $\bar{\varphi}(x)$ вещественны и отрицательны, если мнимые части всех нулей $\varphi(x)$ лежат в верхней полуплоскости. Отсюда, на основании теоремы Эрмита⁽¹⁰⁾ о положительности мнимых частей нулей, применительно к функции

$$\bar{\varphi}(x) = f(x) - jf'(x) \quad (1)$$

следует высказанное выше предположение.

Образуем форму Эрмита

$$H(\varphi, u_0, \dots, u_{n-1}) = \sum_{i,k=0}^{n-1} a_{ik} u_i \bar{u}_k \quad (2)$$

в производящей ее функции

$$K(\varphi, \varphi^*) = \frac{\varphi(x)\varphi^*(y) - \varphi(y)\varphi^*(x)}{x-y} = \sum_{i,k=0}^{n-1} a_{ik} x^i y^k. \quad (3)$$

* Здесь под аperiodичностью системы понимаются условия, при которых все корни ее характеристического уравнения вещественны и отрицательны.

Целая функция с действительными или комплексными коэффициентами будет иметь все нули с положительной мнимой частью, если форма Эрмита, относящаяся к этой функции, является определенной. Это будет иметь место тогда и только тогда когда

$$D_0 > 0, \quad D_1 > 0, \dots, D_{n-1} > 0, \quad (4)$$

где D_i — главные миноры дискриминанта формы, что и служит искомым критерием.

Подставляя в (2) значения функций φ и φ^* , получим выражение

$$K(\varphi, \varphi^*) = 2 \frac{f(x) f'(y) - f'(x) f(y)}{x - y}. \quad (5)$$

Если дан полином

$$f(x) = \sum_{v=0}^n a_v x^v, \quad (6)$$

то

$$f'(x) = \sum_{\mu=0}^{n-1} (\mu + 1) a_{\mu+1} x^\mu. \quad (7)$$

Поэтому

$$\begin{aligned} K(\varphi, \varphi^*) &= 2 \frac{\sum_{v=0}^n a_v x^v \cdot \sum_{\mu=0}^{n-1} (\mu + 1) a_{\mu+1} y^\mu - \sum_{\mu=0}^{n-1} (\mu + 1) a_{\mu+1} x^\mu \cdot \sum_{v=0}^n a_v y^v}{x - y} = \\ &= 2 \sum_{i, k=0}^{n-1} a_{ik} x^i y^k. \end{aligned} \quad (8)$$

Отсюда непосредственно следует

$$a_{ik} = \beta_{k, i+1} + \beta_{k-1, i+2} + \beta_{k-2, i+3} + \dots + \beta_{st} + \dots, \quad (9)$$

где

$$\beta_{st} = (s + 1) a_{s+1} a_t - (t + 1) a_{t+1} a_s. \quad (10)$$

Кроме того,

$$s \geq 0, \quad t \leq n, \quad \beta_{tt} = 0, \quad \beta_{st} = -\beta_{ts}. \quad (11)$$

Для элемента

$$a_{i-1, k+1} = \beta_{k+1, i} + \beta_{k, i+1} + \beta_{k-1, i+2} + \dots + \beta_{k+i-n+2, n-1} + \beta_{k+i-n+1, n}. \quad (12)$$

Вычитая из (9) выражение (12), получим рекуррентную формулу для составления выражения элементов матрицы Эрмита

$$a_{ik} = a_{i-1, k+1} + \beta_{i, k+1}. \quad (13)$$

Таким образом, полученный нами критерий аperiodичности сводится к следующему. Пользуясь (10) и (13), составляют дискриминант формы и требуют, чтобы все главные миноры ее определителя были положительны.

Отметим, что вследствие свойств матриц Эрмита здесь достаточно определить лишь $n(n+1)/2$ ее элементов. Кроме того, из (13) можно усмотреть простой способ образования матрицы. В связи с тем, что

$$a_{0k} = \beta_{0, k+1}, \quad a_{i, n-1} = \beta_{i, n}, \quad (14)$$

без преобразований или расчетов можно выписывать все элементы первой строки и последней $(n-1)$ -й колонки. По этим элементам выписывают все остальные, начиная с элементов верхнего правого угла, т. е. с $a_{0, n-1}$, перемежаясь последовательно по вертикалям и горизонталям. Далее, кроме (10)

(13) для $t = n$, соответствующего элементам последней колонки с номером $n - 1$, можно получить

$$\beta_{sn} = (s + 1) a_{s+1} a_n. \quad (15)$$

Отсюда видно, что в качестве множителя перед дискриминантом можно вынести a_n^2 из колонки и строки с номерами $n - 1$. Это упрощает вычисление неравенств главных миноров.

Пользуясь указанными соотношениями, для полинома $f(x)$ степени n вещественными коэффициентами матрицу Эрмита получим в виде (16) см. вклейку).

Для примера рассмотрим представляющий самостоятельный интерес полином степени $n = 10$

$$f(x) = \sum_{v=0}^{10} a_v x^v = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_{10} x^{10}, \quad (17)$$

где коэффициенты которого положительны. Для определения соотношений коэффициентов, при которых все нули являются вещественными и отрицательными, воспользуемся изложенным критерием. Пользуясь (10), (13) и (15), сначала получим матрицу общего вида

$k \rightarrow$		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$i \downarrow$	0	β_{01}	β_{02}	β_{03}	β_{04}	β_{05}	β_{06}	β_{07}	β_{08}	β_{09}	$\beta_{0,10}$
1			$\beta_{03} + \beta_{12}$	$\beta_{04} + \beta_{13}$	$\beta_{05} + \beta_{14}$	$\beta_{06} + \beta_{15}$	$\beta_{07} + \beta_{16}$	$\beta_{08} + \beta_{17}$	$\beta_{09} + \beta_{18}$	$\beta_{0,10} + \beta_{19}$	$\beta_{1,10}$
2				$a_{13} + \beta_{23}$	$a_{14} + \beta_{24}$	$a_{15} + \beta_{25}$	$a_{16} + \beta_{26}$	$a_{17} + \beta_{27}$	$a_{18} + \beta_{28}$	$\beta_{1,10} + \beta_{29}$	$\beta_{2,10}$
3					$a_{24} + \beta_{34}$	$a_{25} + \beta_{35}$	$a_{26} + \beta_{36}$	$a_{27} + \beta_{37}$	$a_{28} + \beta_{38}$	$\beta_{2,10} + \beta_{39}$	$\beta_{3,10}$
4						$a_{35} + \beta_{45}$	$a_{36} + \beta_{46}$	$a_{37} + \beta_{47}$	$a_{38} + \beta_{48}$	$\beta_{3,10} + \beta_{49}$	$\beta_{4,10}$
5							$a_{46} + \beta_{56}$	$a_{47} + \beta_{57}$	$a_{48} + \beta_{58}$	$\beta_{4,10} + \beta_{59}$	$\beta_{5,10}$
6								$a_{57} + \beta_{67}$	$a_{58} + \beta_{68}$	$\beta_{5,10} + \beta_{69}$	$\beta_{6,10}$
7									$a_{68} + \beta_{78}$	$\beta_{6,10} + \beta_{79}$	$\beta_{7,10}$
8										$\beta_{7,10} + \beta_{89}$	$\beta_{8,10}$
9											$\beta_{9,10}$

$[a] = 2^{10}$.

(18)

После этого получим матрицу с элементами, выраженными через коэффициенты рассматриваемого полинома. Полагая в (16) $n = 10$, найдем также матрицу (19) (см. вклейку). Все главные миноры определителя этой матрицы должны быть положительны, тогда и только тогда все нули полинома 10-й степени будут вещественны и отрицательны.

Матрица для полинома меньшей степени является частным случаем (19), в котором все коэффициенты a_k для $k > n$ должны быть приравнены нулю.

Пусть $n = 4$, т. е.

$$f(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4.$$

Тогда матрица примет вид

$$[a] = 2^4 a_4^2 \cdot$$

$k \rightarrow$	0	1	2	3
$i \downarrow$				
0	$a_1^2 - 2a_0a_2$	$a_1a_2 - 3a_0a_3$	$a_1a_3 - 4a_0a_4$	a_1
1	$a_1a_2 - 3a_0a_3$	$2a_2^2 - 4a_0a_4 - 2a_1a_3$	$2a_2a_3 - 3a_1a_4$	$2a_2$
2	$a_1a_3 - 4a_0a_4$	$2a_2a_3 - 3a_1a_4$	$3a_3^2 - 2a_2a_4$	$3a_3$
3	a_1	$2a_2$	$3a_3$	4

(20)

Неравенства главных миноров будут

$$D_0 = a_1^2 - 2a_0a_2 > 0,$$

$$D_1 = \begin{vmatrix} D_0 & a_1a_2 - 3a_0a_3 \\ a_1a_2 - 3a_0a_3 & 2a_2^2 - 4a_0a_4 - 2a_1a_3 \end{vmatrix} > 0,$$

$$D_2 = \begin{vmatrix} D_0 & a_1a_2 - 3a_0a_3 & a_1a_3 - 4a_0a_4 \\ a_1a_2 - 3a_0a_3 & 2a_2^2 - 4a_0a_4 - 2a_1a_3 & 2a_2a_3 - 3a_1a_4 \\ a_1a_3 - 4a_0a_4 & 2a_2a_3 - 3a_1a_4 & 3a_3^2 - 2a_2a_4 \end{vmatrix} > 0,$$

$$D_3 > 0.$$

При этом D_3 образуется из всех элементов матрицы (20).

1. $f(x) = 24 + 50x + 35x^2 + 10x^3 + x^4$. Тогда $D_0 = 820 > 0$; $D_1 = 49380 > 0$; $D_2 = 44936 > 0$; $D_3 = 144 > 0$. Здесь нули $x_1 = -1$, $x_2 = -2$; $x_3 = -3$; $x_4 = -4$.

2. $f(x) = 12 + 22x + 18x^2 + 7x^3 + x^4$. Здесь $D_0 = 52 > 0$; $D_1 = -5552 > 0$; $D_2 = -17968 < 0$; $D_3 = -400 < 0$. Критерий не удовлетворяется, так как $x_{1,2} = -1 \pm j$; $x_3 = -2$; $x_4 = -3$, и система является устойчивой, но имеется пара комплексных нулей.

3. $f(x) = x^4 + 5x^3 + 3x^2 + 11x + 60$. Здесь $D_0 = -239 < 0$, ... Критерий также не удовлетворяется, так как $x_1 = +1$; $x_2 = -2$; $x_3 = -3$; $x_4 = -4$, и система неустойчива.

В заключение следует заметить, что по рассматриваемому критерию порядок определителей не превышает n , если n — степень полинома.

Поступило
13 XII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

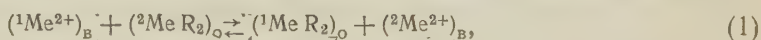
- ¹ А. В. Михайлов, Автомат. и телемех., № 1 (1941). ² Г. Н. Дубошин, Основы теории устойчивости движения, 1952. ³ Н. Г. Четаев, Устойчивость движения, 1955. ⁴ М. В. Мееров, Изв. АН СССР, ОТН, № 12 (1945). ⁵ А. М. Кан, Прикл. матем. и мех., 16, в. 1 (1952). ⁶ Н. Г. Чеботарев, Н. Н. Мейман, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 26 (1949). ⁷ С. Hermite, Bull. Soc. Math. France, 7, 128 (1879). ⁸ C. Biehler, J. f. reine u. angew. Math., 87 (1879). ⁹ Ch. Hermite, Ch. Biehler, Laguerre, Oeuvres, 1, Paris, 1898, p. 109. ¹⁰ С. Hermite, J. f. reine u. angew. Math., 52 (1856); Oeuvres, 1, 1874, p. 397; J. de Crelle, 52.

Л. М. ГИНДИН, П. И. БОБИКОВ и А. М. РОЗЕН

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБМЕННОЙ ЭКСТРАКЦИИ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 6 IV 1959)

Обменная экстракция основана на реакциях, протекающих между солями жирных кислот (мылами), растворенными в основном, в органической фазе, и солями минеральных кислот, растворенными в водной фазе (1):



где ^1Me и ^2Me означают соответствующие металлы, R — кислотный остаток жирной кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$, индексы о и в — органическую и водную фазы (металлы могут иметь и иную валентность, чем указано в уравнении (1)). Константа равновесия реакции (1):

$$K = [^1\text{Me R}_2]_{\text{о}} [^2\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} / [^1\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} [^2\text{Me R}_2]_{\text{о}}, \quad (2)$$

где квадратными скобками обозначены соответствующие активности.

Измерения электропроводности фаз, а также полученные экспериментальные данные по равновесиям приводят к выводу, что мыла не диссоциированы в органической фазе, но диссоциированы в водной. При этом условия равновесия мыл металлов в системе, содержащей два двухвалентных металла, выражаются уравнениями:

$$[^1\text{Me R}_2]_{\text{о}} / [^1\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} [\text{R}^-]_{\text{в}}^2 = K_1; \quad [^2\text{Me R}_2]_{\text{о}} / [^2\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} [\text{R}^-]_{\text{в}}^2 = K_2. \quad (3)$$

При обменной экстракции должны одновременно удовлетворяться условия равновесия обоих мыл, совместное решение уравнений (3) дает:

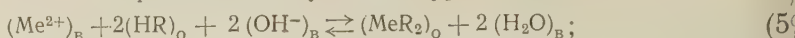
$$[^1\text{Me R}_2]_{\text{о}} [^2\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} / [^1\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} [^2\text{Me R}_2]_{\text{о}} = K_1 / K_2. \quad (4)$$

Из (2) и (4) следует, что $K = K_1/K_2$, т. е. константа равновесия обменной реакции представляет собой отношение констант распределения мыл обменивающихся металлов.

Таким образом, направление обменных реакций обусловливается характером распределения соответствующих мыл. Металлы, мыла которых менее растворимы в воде, преимущественно переходят в органическую фазу в виде мыл; металлы с большей растворимостью мыл концентрируются в водной фазе в виде катионов. Этот обмен подобен обмену между раствором, содержащим катион, и осадком (например, $\text{Cu}^{2+} + \text{NiS} = \text{CuS} + \text{Ni}^{2+}$), причем в нашем случае второй фазой является не твердая, а жидкая органическая фаза.

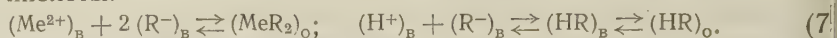
Изучение распределения мыл между водной фазой и органической (жирная кислота фракции $\text{C}_7 - \text{C}_9$ или раствор жирной кислоты в инертном растворителе, например в керосине) показало, что металлы по возрастающей растворимости их мыл в воде располагаются в ряд: Fe^{II} , Pb^{II} , Cu^{II} , Zn , Ni^{II} , Co^{II} , Mn^{II} , Na; такая же последовательность сохраняется при обменных реакциях: каждый из металлов, находящийся в водной фазе в виде катиона, вытесняет все правее стоящие в ряду из соответствующего мыла, растворенного в органической фазе.

Экстракция металла в органическую фазу может быть достигнута введением в систему щелочи; при этом наблюдается линейная зависимость между логарифмом коэффициента распределения металла α ($\alpha = y/x$, где y — равновесные концентрации металла соответственно в органической и водной фазах) и pH равновесной водной фазы. Экстракция под влиянием щелочи может быть выражена следующими уравнениями:



$$\frac{[\text{MeR}_2]_{\text{о}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{в}}^2}{[\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} [\text{HR}]_{\text{о}}^2 [\text{OH}^+]_{\text{в}}} = K'_3; \quad \frac{[\text{MeR}_2]_{\text{о}} [\text{H}^+]_{\text{в}}^2}{[\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} [\text{HR}]_{\text{о}}^2 K_w^2} = K_3, \quad (6)$$

где K_w — ионное произведение воды, K_3 — константа равновесия. В данной системе происходит одновременное распределение мыла металла и жирной кислоты:



Соответствующие условия равновесия:

$$[\text{MeR}_2]_{\text{о}} / [\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} [\text{R}^-]_{\text{в}}^2 = K_4; \quad [\text{HR}]_{\text{о}} / [\text{H}^+]_{\text{в}} [\text{R}^-]_{\text{в}} = K_5. \quad (8)$$

Решая уравнения (8) совместно (или записав реакцию в виде $\text{Me}^{2+} + 2(\text{HR})_{\text{о}} \rightleftharpoons (\text{MeR}_2)_{\text{о}} + 2\text{H}^+$), получим условие равновесия системы:

$$[\text{MeR}_2]_{\text{о}} [\text{H}^+]_{\text{в}}^2 / [\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} [\text{HR}]_{\text{о}}^2 = K_{\text{Me-H}}. \quad (9)$$

Уравнение (9) совпадает с уравнением (6), причем константа равновесия $K_{\text{Me-H}} = K_3 \cdot K_w^2$. Таким образом, экстракция металлов жирной кислотой под влиянием щелочи определяется условиями совместного распределения мыла металла и жирной кислоты. Преобразуя (9), получим:

$$[\text{MeR}_2]_{\text{о}} / [\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} = K_{\text{Me-H}} [\text{HR}]_{\text{о}}^2 \cdot 1/[\text{H}^+]_{\text{в}}^2. \quad (10)$$

Заменяя, с известным приближением, отношение активностей в левой части отношением концентраций α , а также учитывая, что концентрации жирной кислоты в органической фазе велика, по сравнению с концентрацией образующегося мыла, и в условиях опыта изменяется незначительно, из (10) получим:

$$\lg \alpha = K_6 + 2 \text{pH}. \quad (11)$$

Уравнения подобного типа для экстракции металлов слабыми органическими кислотами, например дитизоном, получены несколько иным путем Кольтофом и Сэндэлом⁽²⁾, Ирвингом и др.⁽³⁾.

На рис. 1 показаны экспериментальные данные, характеризующие экстракцию Cu^{II} , Zn , Ni^{II} , Co^{II} жирной кислотой (фракция C_7 — C_9 , растворенная в керосине, концентрация жирной кислоты в органической фазе

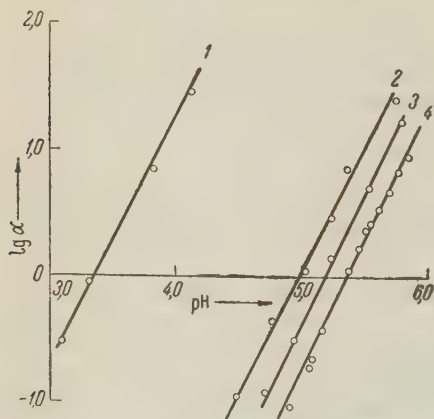
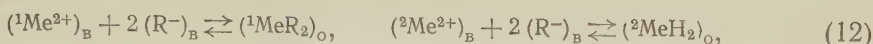


Рис. 1. Экстракция металлов жирными кислотами под влиянием щелочи: 1 — Cu; 2 — Zn; 3 — Ni; 4 — Co

400 г/л) под влиянием NaOH. Видно, что уравнение (11) соблюдается с удовлетворительной точностью. По мере усиления щелочных свойств металлов значение константы K_6 убывает, причем для металлов сохраняется та же последовательность, которая была отмечена выше. Легко показать, что для металлов одинаковой валентности константа обменной реакции (1) определяется константами $K_{\text{Me-H}}$, характеризующими экстракцию каждого из обменивающихся металлов под влиянием щелочи.

и обменной реакции происходит совместное распределение ${}^1\text{MeR}_2$ и ${}^2\text{MeR}_2$,



также жирной кислоты HR , которая находится в органической фазе в избытке (уравнение (7)).

Рассмотрим условия равновесия при совместном распределении мыла каждого из металлов с жирной кислотой; (12) совместно с (7) дают

$$\frac{[{}^1\text{MeR}_2]_{\text{о}} [\text{H}^+]_{\text{в}}^2}{[{}^1\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} [\text{HR}]_{\text{о}}^2} = K_{1\text{Me}-\text{H}}; \quad \frac{[{}^2\text{MeR}_2]_{\text{о}} [\text{H}^+]_{\text{в}}^2}{[{}^2\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} [\text{HR}]_{\text{о}}^2} = K_{2\text{Me}-\text{H}}. \quad (13)$$

Константы $K_{1\text{Me}-\text{H}}$ и $K_{2\text{Me}-\text{H}}$ характеризуют соответственно экстракцию металлов ${}^1\text{Me}$ и ${}^2\text{Me}$ в зависимости от концентрации водородных ионов (например, под влиянием щелочи); совместное решение уравнений (13) и (2) дает*:

$$[{}^1\text{MeR}_2]_{\text{о}} [{}^2\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} / [{}^2\text{Me}^{2+}]_{\text{в}} [{}^1\text{MeR}_2]_{\text{о}} = K_{1\text{Me}-\text{H}} / K_{2\text{Me}-\text{H}}; \quad (14)$$

$$K = K_{1\text{Me}-\text{H}} / K_{2\text{Me}-\text{H}}, \quad (15)$$

т.е. константа обменной реакции двух металлов одинаковой валентности равна отношению констант, характеризующих экстракцию каждого из этих металлов под влиянием щелочи. Например, экстракция Zn и Co^{II} под влиянием щелочи подчиняется уравнениям (см. рис. 1).

$$\lg \alpha_{\text{Zn}} = -10,0 + 2\text{pH}; \quad \lg \alpha_{\text{Co}} = -10,7 + 2\text{pH}. \quad (16)$$

Принимая во внимание уравнения (10), (11) и (13) и вычитая второе уравнение (16) из первого, получим: $\lg K_{\text{Zn/Co}} = 0,7$; $K_{\text{Zn/Co}} = 5,0$, т.е. $K_{\text{Zn/Co}} = [\text{ZnR}_2]_{\text{о}} [\text{Co}^{2+}]_{\text{в}} / [\text{Zn}^{2+}]_{\text{в}} [\text{CoR}_2]_{\text{о}}$.

Изучение обменной реакции $(\text{Zn}^{2+})_{\text{в}} + (\text{CoR}_2)_{\text{о}} \rightleftharpoons (\text{ZnR}_2)_{\text{о}} + (\text{Co}^{2+})_{\text{в}}$ показало, что константа равновесия действительно составляет ~ 5 . Из приведенных данных видно, что распределение мыл металлов и связанное с ним поведение металлов при обменной экстракции зависят от щелочных свойств металлов. Смысл этой зависимости объясняется следующим образом. При распределении мыла одновременно распределяется между фазами и жирная кислота. В водной фазе жирная кислота в незначительной степени диссоциирована на ионы: $(\text{HR})_{\text{в}} \rightleftharpoons (\text{H}^+)_{\text{в}} + (\text{R}^-)_{\text{в}}$, причем $[\text{H}^+]_{\text{в}} [\text{R}^-]_{\text{в}} / [\text{HR}]_{\text{в}} = K_{\text{к}} \ll 1$, где $K_{\text{к}}$ — константа диссоциации кислоты. Мыло, растворенное в водной фазе, диссоциировано практически на ионы: $(\text{MeR}_2)_{\text{в}} \rightleftharpoons (\text{Me}^{2+})_{\text{в}} + 2(\text{R}^-)_{\text{в}}$.

Учитывая, что растворимость мыл в воде для двухвалентных металлов — величина значительная (1), а также, что константы диссоциации для жирных кислот C_7 — C_9 малы (порядка 10^{-5}), можно считать, что концентрация ионов R^- в водной фазе определяется только концентрацией мыла: $(\text{R}^-)_{\text{в}} = 2(\text{Me}^{2+})_{\text{в}}$. Заменяя, с известным приближением, активностями концентрациями и решая совместно уравнения диссоциации с учетом выражения для $(\text{R}^-)_{\text{в}}$, получим

$$(\text{Me}^{2+})_{\text{в}} = K_{\text{к}} (\text{HR})_{\text{в}} / 2 \cdot 1 / [\text{H}^+]_{\text{в}}; \quad \lg (\text{Me}^{2+})_{\text{в}} = \lg K_{\text{к}} (\text{HR})_{\text{в}} / 2 + \text{pH}. \quad (17)$$

Значение $K_{\text{к}}$ примем по энантовой кислоте: $K_{\text{к}} = 1,42 \cdot 10^{-5}$ (4); по нашим экспериментальным данным $(\text{HR})_{\text{в}} = 0,062$ г-мол/л. Подставив эти значения в (17), получим:

$$\lg (\text{Me}^{2+})_{\text{в}} = -6,35 + \text{pH} \quad (18)$$

концентрация металла выражена в г-мол/л).

* В случае металлов различной валентности коэффициенты распределения зависят от концентрации ионов водорода в различных степенях, вследствие чего коэффициент распределения зависит от концентрации ионов водорода; $\beta = (K_{1\text{Me}-\text{H}} / K_{2\text{Me}-\text{H}}) [\text{H}^+]^{m-n}$, где m и n — валентность первого и второго металлов.

На рис. 2 нанесено уравнение (18), а также отложены экспериментальные точки, характеризующие распределение мыл Cu, Ni и Co. Уравнение (18) соблюдается с удовлетворительной точностью. Из уравнения (18) а также из экспериментальных данных следует, что по мере увеличения концентрации мыла в водной фазе возрастает величина pH. Понятно, что увеличение концентрации мыла и соответствующее ему повышение pH могут происходить беспредельно; предел устанавливает условие появления твердой фазы, т. е. произведение растворимости (активности) соответствующей гидроокиси металла L:

$$[\text{Me}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = L; \quad [\text{Me}^{2+}]K_w/[\text{H}^+]^2 = L. \quad (1)$$

Заменяя активность $[\text{Me}^{2+}]$ концентрацией (Me^{2+}) и решая совместно (1) и (17), получим:

$$(\text{Me}^{2+})_{\text{пред}} = [K_{\kappa}(\text{HR})_{\text{в}}/2K_w]^{2/3} L^{1/3}, \quad (2)$$

где $(\text{Me}^{2+})_{\text{пред}}$ — предельное значение концентрации мыла в воде.

Таким образом, растворимость мыла в водной фазе пропорциональна корню кубическому из произведения растворимости гидроокиси металла.

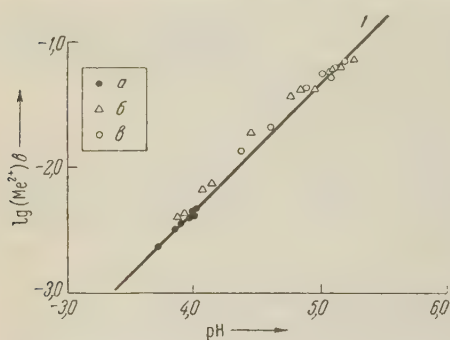


Рис. 2. Зависимость $\lg(\text{Me}^{2+})_{\text{в}}$ от pH при распределении мыл. 1 — прямая, соответствующая уравнению 18. Экспериментальные точки: а — Cu; б — Ni; в — Co

Этот вывод объясняет зависимость между поведением металла при экстракции жирными кислотами и его щелочностью (повышение «щелочности» характеризуется увеличением значения L). Обменно-экстракционное разделение металлов является своеобразным гидролитическим методом разделения; оно отличается от обычного гидролитического метода отсутствием образования осадков. Понятно, что в этом случае, ввиду отсутствия захвата твердой фазой, разделение происходит более полно. Кроме того, легко осуществляется многоступенчатое разделение в противоточных колоннах. Поэтому обменная экстракция позволяет разделить металлы, близкие по своим свойствам (например Co^{II} — Ni^{II}), что неосуществимо для гидролитического осаждения. Одновременно она является методом извлечения металлов, например по реакции со щелочью (5) — (8).

В заключение отметим своеобразную связь между обменно-экстракционным рядом металлов, о котором упоминалось выше, и рядом напряжений металлов. Металлы, расположенные в ряду напряжений правее данного, обладающие более положительным нормальным потенциалом, обычно характеризуются меньшей щелочностью (меньшим значением произведения растворимости гидроокиси); они могут быть отделены от данного металла обменной экстракцией. Металлы более активные, расположенные левее в ряду напряжений, обычно не выделяются или в малой степени выделяются на катод при электролизе данного металла. Поэтому комбинация обменной экстракции и последующего электролитического выделения в ряде случаев может явиться способом получения чистых металлов. Этот путь оправдал себя, например, при получении кобальта высокой чистоты.

Норильский горнометаллургический комбинат
им. А. П. Завенягина

Поступило
30 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Гиндин, П. И. Бобиков и др., ДАН, **122**, № 3, 445 (1958).
- ² M. Kolthoff, E. B. Sandell, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1906 (1941).
- ³ H. Irving, F. J. C. Rossetti, B. J. P. Williams, J. Chem. Soc., 1906.
- ⁴ Справочник химика, **3**, М., 1952.

ГИЛЬМ КАМАЙ и Б. Д. ЧЕРНОКАЛЬСКИЙ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИВАЛЕНТНОГО МЫШЬЯКА

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 23 IV 1959)

В 1867 г. Крафт нашел ⁽¹⁾, что при нагревании мышьяковой кислоты до 20—230° в присутствии тетраэтоксисилана образуется эфир мышьяковистой кислоты. В 1947 г. Я. Ф. Комиссаров с сотр. показали ⁽²⁾, что эфиры алкиларсиновых кислот при нагревании изомеризуются в эфиры мышьяковистой кислоты. В качестве продуктов реакции были выделены также соответствующие спирты.

Термическое разложение окисей (2-карбоксиэтил)- и (2-карбокси-2-метилэтил)-дифениларсина приводит к образованию бис(дифениларсин)-оксида и карбоновой кислоты ⁽³⁾. Нам казалось интересным изучить пиролиз соединений пятивалентного мышьяка на примере ряда: AlkAs(O)(OAlk)_2 , $\text{Alk}_2\text{As(O)(OAlk)}$ и Alk_3AsO , где $\text{Alk} - \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$. Эти вещества синтезировались окислением соответствующих производных трехвалентного мышьяка. Пиролиз упомянутых соединений проводился нагреванием при атмосферном давлении с отгонкой образовавшихся легкоиспаряющихся продуктов. Разложение начиналось при 200—220° в реакционной массе. Для выделения индивидуальных веществ дистиллят подвергался

Таблица 1

Пиролиз эфиров алкиларсиновых кислот

Исходный эфир	Полученные вещества	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход, %
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{As(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{As(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$	121,5—124/11	1,2435	1,4520	40,7
	$(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O)As(OC}_2\text{H}_5)_2$	56—59/10	1,1623	1,4413	11,2
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{As(O)(OC}_3\text{H}_7\text{-}n)_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}^*$				8,4
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{As(O)(OC}_4\text{H}_9\text{-}n)_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	115—117,5	0,8143	1,3972	17,1
	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{As(OC}_4\text{H}_9\text{-}n)_2$	111—115/12	1,0573	1,4528	5,7
	As(OR)_3^{**}	121—125/11	—	1,4496	2,1
$\text{CH}_3\text{As(O)(OC}_4\text{H}_9\text{-}n)_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}^*$	115,5—116	—	—	9,3
	$\text{CH}_3\text{As(OC}_4\text{H}_9\text{-}n)_2$	93—95/13	1,0846	1,4515	12,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{As(O)(OC}_4\text{H}_9\text{-}n)_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}^*$	115,5—117	—	—	15,5
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{As(OC}_4\text{H}_9\text{-}n)_2$	103—106/13	1,0727	1,4534	19,6

* Идентифицирован в виде эфира 3,5-динитробензойной кислоты.

** Найдено %: As 26,62. $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{AsO}_3$. Вычислено %: As 26,74.

обной перегонке. Эфиры алкиларсиновых кислот были получены окислением соответствующих эфиров * алкиларсинистых кислот двуокисью селена ^(5, 6). Синтезированные эфиры алкиларсиновых кислот, по-видимому, вполне устойчивы к термическому воздействию. Так, при энергичном нагревании диэтилового эфира n -пропиларсиновой кислоты значительная часть его перегналась без изменения. Поэтому остальные эфиры алкиларси-

* О синтезе эфиров алкиларсинистых кислот из алкилдиiodарсинов и спиртов нами общалось ⁽⁴⁾. Полученные эфиры имели йодсодержащие примеси, но были вполне пригодными для синтеза эфиров алкиларсиновых кислот.

новых кислот нагревались таким образом, чтобы температура паров не превышала 200°. При этом основным мышьяксодержащим продуктом реакции является соответствующий эфир алкиларсинистой кислоты (табл. 1). Строение его подтверждается образованием алкилдийодарсина при действии йодистоводородной кислоты. Образование эфиров мышьяковистой кислоты наблюдается при пиролизе диэтилового и ди-*n*-бутилового эфиров *n*-пропиларсиновой кислоты. Во втором случае продукт изомеризации по составу был близок к пропиловому эфиру дибутылмышьяковистой кислоты, но отличался от последнего (?) значением n_D^{20} . В пиролизате ди-*n*-бутилового эфира метиларсиновой кислоты присутствует карбонильное соединение, реагирующее с 2,4-динитрофенилгидразином.

Окисление эфиров диалкиларсинистых кислот протекает по внешним признакам так же, как и в случае эфиров алкиларсинистых кислот. Однако при первой перегонке осмолается значительная часть продукта и изменяется консистенция жидкости. Если первая перегонка проводилась при давлении 13—15 мм рт. ст., вместо желаемого эфира удавалось выделить лишь исходное вещество (№№ 1 и 2, табл. 2). Понижение давления до 4 мм позволяет выделить *n*-бутиловый эфир диэтиларсиновой кислоты. Выход эфира диалкиларсиновой кислоты повышается, если растворитель после окисления отгоняется под вакуумом (№№ 4 и 5, табл. 2).

Таблица 2

Окисление эфиров диалкиларсинистых кислот двуокисью селена

№№ п.п.	Исходный эфир	Полученные вещества	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	% Выход.
1	$(C_2H_5)_3As(OC_2H_5)$	$(C_2H_5)_2As(O)(OH)$ $(C_2H_5)_2AsOC_2H_5$	т. пл. 136—137° 140—141	1,1148	1,4600	2 1
2	$(C_2H_5)_2AsOC_3H_7-n$	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH* $(C_2H_5)_2As(O)(OH)$ $(C_2H_5)_2AsOC_3H_7-n$	т. пл. 135—137° 54,5—57/13	1,0904	1,4621	16 2 6
3	$(C_2H_5)_2AsOC_4H_9-n$	$(C_2H_5)_2As(O)(OC_4H_9-n)_2$ $(C_2H_5)_2As(O)(OH)$ $C_2H_5As(OC_4H_9-n)_2$	130—130, 5/4 т. пл. 136—137° 98,5—101/11	1,1922	1,4721	12 11 2
4	$(CH_3)(n-C_4H_9)AsOC_2H_5$	$(CH_3)(n-C_4H_9)As(O)(OC_2H_5)$ $(CH_3)(n-C_4H_9)As(O)(OH)$	110—111/2 т. пл. 126—127°	1,2265	1,4729	26 11
5	$(CH_3)(n-C_4H_9)AsOC_4H_9-n$	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH $(CH_3)(n-C_4H_9)As(O)(OC_4H_9-n)$ $(CH_3)(n-C_4H_9)As(O)(OH)$	116—118 133—134/3 т. пл. 126—127°	1,1507	1,4676	1 24 5

* Идентифицирован в виде эфира 3,5-динитробензойной кислоты.

Из дистиллята и смолистого остатка первой перегонки кроме эфира диалкиларсиновой кислоты выделяется ряд продуктов не наблюдавшихся при синтезе эфиров алкиларсиновых кислот. Так, во всех случаях образуются диалкиларсиновые кислоты, в двух случаях (№№ 2 и 5, табл. 2)—спирт с радикалом, входящим в алкоксигруппу исходного соединения. Из продуктов окисления *n*-бутилового эфира диэтиларсинистой кислоты был выделен ди-*n*-бутиловый эфир этиларсинистой кислоты. Аналогия между некоторыми продуктами окисления эфиров диалкиларсинистых и термического разложения эфиров алкиларсиновых кислот навела нас на мысль о возможном пиролизе образующихся при окислении эфиров диалкиларсиновых кислот при выделении. Проведенный нами пиролиз *n*-бутилового эфира метил-*n*-бутиларсиновой кислоты подтверждает это предположение: из пиролизата были выделены бутанол, *n*-бутиловый эфир метил-*n*-бутиларсинистой кислоты и обнаружено присутствие карбонильного соединения (проба с 2,4-динитрофенилгидразином). Легкостью превращения $R_2As(O)(OR) \rightarrow R_2AsOR$ можно объяснить, по-видимому, также образование эфиров ари-

синистых ⁽⁸⁾ и арилалкиларсинистых ⁽⁹⁾ кислот при действии галоидных алкилов на серебряные соли соответствующих арсиновых кислот. Полученные нами эфиры диалкиларсинистых кислот (табл. 2) — вязкие жидкости со слабым специфическим запахом, легко омыляющиеся водой влажной воздухом. Атомная рефракция мышьяка в этих соединениях по нашим подсчетам равна 8,19.

Окиси триалкиларсинов были получены окислением триалкиларсинов перекисью водорода. При пиролизе окисей триалкиларсинов (табл. 3) в качестве основных продуктов получают триалкиларсины и спирты. В отдельных случаях из пиролизата выделяются с небольшим выходом эфиры диалкиларсинистой кислоты (№№ 3 и 4, табл. 3). В продуктах пиролиза окисей *н-н*-пропиларсина и метилди-*н*-бутиларсина реакцией с 2,4-динитрофенилгидразином обнаружено присутствие карбонильного соединения. В последнем случае (№ 4, табл. 3) 2,4-динитрофенилгидразон оказался иден-

Таблица 3
Пиролиз окисей триалкиларсинов

Исходное вещество	Полученные вещества	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход, %
(C ₂ H ₅) ₃ AsO	C ₂ H ₅ OH (C ₂ H ₅) ₃ As	78—79 136—137	1,0750 1,0750	1,4760 1,4760	2,9 54,5
(<i>н</i> -C ₃ H ₇) ₃ AsO	<i>н</i> -C ₃ H ₇ OH* (<i>н</i> -C ₃ H ₇) ₃ As	74—76,5/10	1,0228	1,4750	5,9 35,8
(CH ₃) ₂ (<i>н</i> -C ₄ H ₉)AsO	(CH ₃) ₂ (<i>н</i> -C ₄ H ₉)As (CH ₃)(<i>н</i> -C ₄ H ₉)AsOC ₄ H ₉ - <i>н</i>	133—135 83—85/11	1,0560 —	1,4673 1,4641	23,7 1,9
(CH ₃)(<i>н</i> -C ₄ H ₉) ₂ AsO	<i>н</i> -C ₃ H ₇ CHO** <i>н</i> -C ₄ H ₉ OH* (CH ₃)(<i>н</i> -C ₄ H ₉) ₂ As (<i>н</i> -C ₄ H ₉) ₃ As (<i>н</i> -C ₄ H ₉) ₂ AsOCH ₃	75—76,5 114—116/10 86—87,5/13	1,0103 0,9886 —	1,4724 1,4716 1,4685	3,9 6,0 14,9 2,5 0,8

* Идентифицирован в виде эфира 3,5-динитробензойной кислоты.

** Идентифицирован в виде 2,4-динитрофенилгидразона.

тичным с 2,4-динитрофенилгидразоном масляного альдегида. Пиролиз окисей триалкиларсинов сопровождается, по-видимому, диспропорционированием радикалов, так как из пиролизата метилди-*н*-бутиларсина был выделен три-*н*-бутиларсин.

Таким образом, в исследованных нами случаях пиролиз соединений триалкиларсинов протекает по меньшей мере в двух направлениях: $R'R''AsO \rightarrow R'R''AsOR$ (А) и $RR'R''AsO \rightarrow RR'R''As$ (В) (*R*—алкил, *R'* *R''*—алкил или алкоксигруппа). В каждом случае в результате пиролиза получаются, по-видимому, оба соединения (А и В), но выделение индивидуальных продуктов затрудняется близостью точек кипения этих веществ. Кроме упомянутых продуктов, в пиролизате присутствуют спирты и, вероятно, альдегиды. Аналогия как в условиях, так и в продуктах пиролиза свидетельствует о едином механизме реакции.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
20 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА¹

- ¹ M. Crafts, C. R., 64, 702 (1867). ² Я. Ф. Комиссаров, А. С. Сорокоумов, А. Я. Малеева, ДАН, 56, 51 (1947). ³ R. Coockson, F. Maup, Chem. Soc., 1949, 71. ⁴ Г. Камай, Б. Д. Чернокальский, Тр. Казанск. хим.-технол. инст. им. С. М. Кирова, 23, 143 (1957). ⁵ Я. Ф. Комиссаров, А. Я. Малеева, А. С. Сорокоумов, ДАН, 55, 729 (1947). ⁶ L. Werbel, Dawson, J. Org. Chem., 22, 453 (1957). ⁷ Г. Камай, З. Л. Хисамова, ЖОХ, 26, 414 (1956). ⁸ A. Michaelis, Ann., 320, 293 (1902). ⁹ Г. Камай, М. Старшов, ЖОХ, 26, 2209 (1956).

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ
и Н. Г. ДЖУРИНСКАЯ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТРИХЛОРГЕРМАНА К АЦЕТИЛЕНУ, ОЛЕФИНАМ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМ В ОТСУТСТВИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Впервые Рохов с сотрудниками ⁽¹⁾ провели присоединение трихлоргермана к гексену-1 путем длительного кипячения в присутствии перекиси бензоила. Они отметили образование гексил-трихлоргермана с выходом в 22%. Не доказывая порядка присоединения, они приняли, что по аналогии с характером присоединения Cl_3SiH у них образовался *n*-гексил-трихлоргерман.

Вскоре, в тех же условиях, было проведено присоединение трихлоргермана в запаянных трубках при 85° к девяти другим олефинам ⁽²⁾. Далес Гильман и Героу ⁽³⁾, также в присутствии перекиси бензоила, провели присоединение трифенил-германа к октадецену-1 и установили, что при этом образуется с выходом в 67% *n*-октадецилтрифенил-герман. При присоединении трифенил-германа к трифенилаллил-герману было доказано образование 1,3-бис(трифенил-гермил)-пропана, т. е. присоединение трифенилгермила и в этом случае прошло по конечному углероду олефинового радикала. Авторы отметили, что в то время как выход продукта присоединения в этом последнем случае достигал 85%, трифенил-силан в аналогичных условиях не присоединялся вовсе. Лесбр и Сатже ⁽⁴⁾, синтезируя недавно германийорганические соединения с функциональной группой в цепи, показали, что для присоединения триалкил-германов к аллиловому спирту или акролеину требуется присутствие катализатора (перекиси бензоила или платины), в то время как присоединение их к акрилонитрилу, акриловой кислоте или ее эфирам проходит без всяких катализаторов — при кипячении с обратным холодильником*.

В. А. Пономаренко и Г. Я. Взенкова ⁽⁶⁾ проводили присоединение трихлоргермана к этилену в присутствии H_2PtCl_6 в автоклаве; $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeCl}_3$ был получен в этих условиях с выходом менее чем в 25%.

В настоящем исследовании мы обнаружили, что трихлоргерман без каких-либо катализаторов и инициаторов энергично присоединяется в момент контакта компонентов (с выделением большого количества тепла) уже при комнатной температуре к олефинам (1, 2) (от этилена до октена-1), ацетилену (3), акрилонитрилу (4), аллилацетату (8), хлористому аллилу (5) и металлилу (6) и даже к хлористому винилу и β -хлорвинилтрихлорсилану (9, 10). Выходы и свойства полученных соединений приведены в табл. 1.

Интересно, что выходы продуктов присоединения при этом оказывались более высокими, нежели те, что указаны в литературе для случаев присоединения в присутствии катализаторов. Как известно ⁽⁷⁾, присоединение к указанным в табл. 1 веществам кремнехлороформа проходит, преимуще-

* Отмечая этот интересный факт, французские исследователи заявляют, что триметилсилан практически не присоединяется к метиловому эфиру акриловой кислоты даже в присутствии катализаторов (не указывается каких). Это последнее утверждение не точно. А. Д. Петров и С. И. Садых-Заде ⁽⁵⁾ показали, что триалкилсиланы присоединяются к эфиру акриловой кислоты, в присутствии H_2PtCl_6 , в 1—4 положение.

Таблица 1

Неопределенное соединение	Продукты реакции	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Выход, %
						найд.	выч.	
CH ₂ =CH ₂ CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH ₂ CH≡CH CH ₂ =CHCN CH ₂ =CHCH ₂ Cl CH ₂ =C—CH ₂ Cl	CH ₃ CH ₂ GeCl ₃ CH ₃ (CH ₂) ₃ GeCl ₃ Cl ₃ GeCH ₂ CH ₂ GeCl ₃ Cl ₃ GeCH ₂ CH ₂ CN Cl ₃ GeCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl Cl ₃ GeCH ₂ CHCH ₂ Cl	141,5(761) 130(13) 130(12) 135(22) 105(20) 92(11)	56 37,7	1,4745 1,4720	1,6091 1,2712	36,36 64,48	35,55 63,33	55 55 90 53 77,4 58,3
CH ₃ CH ₂ =CHSiCl ₃ CH ₂ =CHCH ₂ O ₂ CCH ₃ CH ₂ =CHCl Cl ₃ SiCH=CHCl	CH ₃ Cl ₃ GeCH ₂ CH ₂ SiCl ₃ Cl ₃ GeCH ₂ CH ₂ O ₂ CCH ₃ Cl ₃ GeCH ₂ CH ₂ Cl Cl ₃ SiCH ₂ CHGeCl ₃ [*] Cl	120(15) 127,5(12) 75(15) 129(13)	35	1,4855 1,5092 1,5268	2,5392 1,7637 1,8350	52,15 41,06 62,96	51,21 40,35 62,54	83 40,8 32,5 52

венно, лишь в присутствии катализаторов, и только в исключительных случаях и в жестких условиях без катализаторов. Таким образом очевидно, что в весьма различных реакциях присоединения — трихлоргерман значительно более активен, чем трихлорсилан.

Экспериментальная часть

Трихлоргерман HGeCl₃. Мелко раздробленный германий (50 г), смешанный с 10 г осажденной меди, помещается в стеклянную трубку (диаметром 10 мм и длиной 80 мм). Через эту трубку, нагретую до 450°, пропускается электрический ток сухого хлористого водорода. В ловушке, охлаждаемой сухим льдом, собрано 115 г конденсата, после перегонки которого выделено 98 г фракции 77—78°. Выход 79% в расчете на германий. Эта фракция представляет собой мутную жидкость из-за эмульгированного в ней небольшого количества какого-то жидкого соединения германия. При стоянии жидкость несколько светлеет и на стенках сосуда выделяются капельки упомянутого соединения. Полученный таким образом HGeCl₃ и использовался в дальнейших реакциях.

γ-Цианэтилтрихлоргерман Cl₃GeCH₂CH₂CN. К 5,3 г акрилонитрила добавляется при размешивании 18 г HGeCl₃. Первые же капли GeCl₃ немедленно вызывают сильное разогревание. Скорость добавления GeCl₃ устанавливается такая, чтобы температура не поднималась выше 70°. После завершения добавления всего HGeCl₃ содержимое колбы возгоняно под вакуумом. Выделено 12,3 г β-цианэтилтрихлоргермана. Т. кип. 135° (22 мм). Выход 53%.

Найдено %: Cl 45,71; 45,63
C₃H₄GeNCl₃. Вычислено %: Cl 45,64

В остатке 4 г полимера.

γ-Хлорпропилтрихлоргерман Cl₃GeCH₂CH₂CH₂Cl. В аналогичных условиях к 10,8 г хлористого аллила добавлено 36 г HGeCl₃. Вакуумной перегонкой выделено 28 г γ-хлорпропилтрихлоргермана. Т. кип. 105° (20 мм). Выход 77,4%.

Найдено %: Cl 55,46; 55,53
C₃H₆GeCl₄. Вычислено %: Cl 55,29

γ-Хлоризобутилтрихлоргерман Cl₃GeCH₂CHCH₂Cl. В тех же условиях к 12 г хлористого метиллила добавлено 36 г HGeCl₃. В результате вакуумной перегонки получено 21 г γ-хлоризобутилтрихлоргермана. Т. кип. 90—93° (11 мм). Выход 58,3%.

Найдено %: C 17,88, 18,14; H 2,95; 3,28; Cl 52,48; 52,23
C₄H₈GeCl₄. Вычислено %: C 17,75; H 2,98; Cl 52,43

Здесь же было получено 6 г продукта, кипящего при 148—153° (10 мм).
1-(Трихлоргермил)-2(трихлорсилил)этан $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_3$.
К 8 г винилтрихлорсилана постепенно добавлено 14 г трихлоргермана. Вакуумной перегонкой выделено 15,6 г $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_3$ с т. кип. 120°C (15 мм). Выход 83%.

Найдено %: Cl 61,94; 61,84
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{GeSiCl}_6$. Вычислено %: Cl 62,28

1,2 Бис-(трихлоргермил)-этан $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_3$. Через 18 г трихлоргермана пропускался ток ацетилен до тех пор, пока вначале сильно разогревшаяся жидкость не охладится. Вакуумной перегонкой выделено 10,5 г $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_3$ с т. кип. 130—131° (12 мм). Выход 90%.

Найдено %: Cl 55,43; 55,20
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Ge}_2\text{Cl}_6$. Вычислено %: Cl 55,12.

В остатке 3 г полимерного продукта.

Этилтрихлоргерман $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeCl}_3$. Через 18 г трихлоргермана барботировался этилен. После охлаждения жидкость разогнана, получено 11,5 г этилтрихлоргермана с т. кип. 141,5° (761 мм). Выход 55%.

В остатке 2 г вышекипящей фракции.

n-Октилтрихлоргерман $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{GeCl}_3$. К 11,2 г октена добавлено 18 г HGeCl_3 . После охлаждения саморазогревшейся жидкости перегонкой выделено 16 г *n*-октилтрихлоргермана, с т. кип. 130° (13 мм). Выход 55%.

γ -(Трихлоргермил)-пропилацетат $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCCH}_3$. К 17,5 г аллилацетата добавлено 45 г HGeCl_3 . Вакуумной перегонкой выделено 20 г γ -(трихлоргермил)-пропилацетата с т. кип. 127—128° (12 мм). Выход 40,8%. В остатке 18 г полимера.

Найдено %: C 21,70, 21,60; H 3,45, 3,49; Ge 26,09, 25,89; Cl 38,14, 38,14
 $\text{C}_6\text{H}_9\text{GeO}_2\text{Cl}_3$. Вычислено %: C 21,44; H 3,24; Ge 25,92; Cl 37,98.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Fisher, R. Lest, E. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **6**, 5878 (1954).
² R. Riemschneider, K. Menge, P. Klang, Zs. Naturforsch., **11**, 1 (1956).
³ H. Gilman, C. Gerow, J. Am. Chem. Soc., **79**, 342 (1957).
⁴ M. Lebe, J. Satge, C. R., **247**, № 4, 471 (1958).
⁵ С. И. Садых-Заде, А. Д. Петров, Материалы конференции по химии кремнеорганических соединений, в. 1, Л., 1958, стр. 212.
⁶ В. А. Пономаренко, Г. Я. Взенкова, Ю. П. Егорова, ДАН, **122**, № 3, 405 (1958).
⁷ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Е. А. Ченнышев, Усп. хим., **26**, № 3, 292 (1957).

Г. В. ПИГУЛЕВСКИЙ и В. Г. КОСТЕНКО
АБИЕНОЛ, ЕГО ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 11 V 1959)

В 1942 году Винхаус и Муке⁽¹⁾ выделили из живицы *Abies pectinata* D. C. спирт с общей формулой $C_{17}H_{28}O$, названный ими абиенолом. Абиенол образует с водой кристаллогидрат — абиенолгидрат с т. пл. 62°. Гидрируя абиенол или абиенолгидрат, они выделили дигидроабиенол с т. пл. 38°. Проба дигидроабиенола с тетранитрометаном дала отрицательный результат; Винхаус и Муке считали абиенол третичным спиртом, содержащим одну двойную связь. Выделенный при озолизе формальдегид указывал на наличие в молекуле абиенола группы $=CH_2$.

Исследуя химический состав пихтовой живицы *Abies sibirica* Ldb⁽²⁾, мы среди нелетучих компонентов секрета обнаружили абиенол, выделив его в виде абиенолгидрата, который по своим свойствам и согласно анализу отвечает абиенолгидрату Винхауса и Муке (см. табл. 1).

Таблица 1

Название соединения	Т. пл., °C	$[\alpha]_D$ в эфире, °C	$[\alpha]_D$ в спирте, °C	n_D^{20}	λ_{\max} , мμ	Источник
Абиенолгидрат	63—65	+19,5	+37,4	—	238(lg ε 4,18)	Наши опыты ⁽¹⁾
	62	+18,8	—	—	—	
Абиенол	40—42	—	+38,59	—	238(lg ε 4,28)	Наши опыты ⁽¹⁾
	—	+7,9	—	1,5326	—	

Абиенол, полученный нами из абиенолгидрата, однако, не отвечает свойствам препарата Винхауса и Муке. Он оказался кристаллическим веществом с т. пл. 40—42°, обладая при этом значительно более высокой вращательной деятельностью. Абиенолгидрат и абиенол, вопреки данным⁽¹⁾, содержат две двойные связи. Определение йодного числа в зависимости от продолжительности опыта приводило к постепенному повышению йодного числа до рассчитанной величины, соответствующей двум двойным связям. При этом первая двойная связь насыщалась уже на второй день, а для насыщения второй — требовалось 7—8 дней. При гидрировании в присутствии платиновой черни в абсолютном спирте или ледяной уксусной кислоте образуется тетрагидроабиенол $C_{17}H_{32}O$ с т. пл. 48—49° и $[\alpha]_D = 4,0^\circ$. Гидрирование первой двойной связи протекает значительно быстрее, чем второй двойной связи, что указывает на их различный характер.

Анализ и.-к. спектров поглощения позволяет сделать более определенные выводы о характере двойных связей в молекуле абиенолгидрата. В спектре последнего имеются две полосы, соответствующие валентным колебаниям $C = C$: 1600 cm^{-1} и 1642 cm^{-1} . Присутствие этих полос можно объяснить наличием в молекуле абиенолгидрата двух сопряженных двойных

связей. Как известно⁽³⁾ диен в этой области имеет две полосы, причем полоса при 1600 см^{-1} менее интенсивна, чем полоса при 1642 см^{-1} , что мы и имеем в спектре абиенолгидрата. Подтверждает присутствие сопряженной системы в молекуле абиенолгидрата и его ультрафиолетовый спектр, содержащий полосу поглощения при 238 мμ ($\lg \epsilon 4,18$). Узкую, довольно интенсивную полосу при 3100 см^{-1} в спектре абиенолгидрата можно отнести к

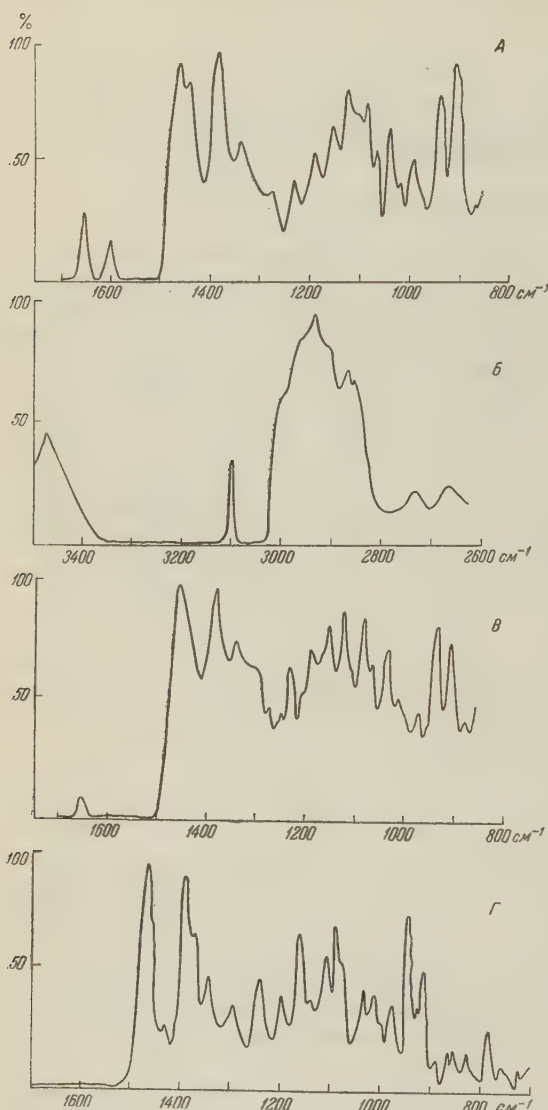


Рис. 1. И.-к. спектры в 5%-м CCl_4 ; А, Б — абиенолгидрата; В — полимера абиенола; Г — тетрагидроабиенола. А, В, Г — толщина слоя 208 μ , призма NaCl ; Б — толщина слоя 108 μ , призма LiF

к валентным колебаниям CH в группе $=\text{CH}_2$ ⁽⁴⁾. При гидрировании и полимеризации эта полоса полностью исчезает. Имеющаяся слабая полоса при 1810 см^{-1} (вероятно обертон, характерна для виниловых соединений⁽⁵⁾). Гидрирование и полимеризация приводят к исчезновению и этой полосы поглощения. Весьма вероятно, что абиенолгидрат содержит группу $-\text{CH}=\text{CH}_2$. В пользу этого предположения говорит также наличие полос при 990 и 906 см^{-1} , характерных для деформационных колебаний CH в группе $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ⁽⁵⁾. Полимеризация и гидрирование приводят к полному исчезновению полосы при 990 см^{-1} , а интенсивность полосы при 906 см^{-1} уменьшается при этом вдвое. Вторая двойная связь, по-видимому, третично-третичная и находится в экзотическом положении. Подтверждением этого предположения является наличие максимума полосы поглощения при 238 мμ (вычисленная величина для такой системы 237 мμ).

Наличие очень интенсивных полос поглощения в и.-к. спектрах абиенолгидрата, полимера абиенола, тетрагидроабиенола при 1460 см^{-1} и при 1384 см^{-1} , которые обуславливаются деформационными колебаниями в группах CH_2 и CH_3 , говорит о присутствии последних в молекуле абиенолгидрата. Такие же резуль-

таты были нами получены и при анализе и.-к. спектра абиенола. В спектре также наблюдаются полосы поглощения 1597 см^{-1} и 1643 см^{-1} , характерные для сопряженной системы двойных связей. Имеются полосы и при 905 ; 988 ; 1800 ; 1384 ; 1460 см^{-1} .

Как выше было указано, абиенол Винхауса и Муке обладает значительно меньшей вращательной способностью, чем абиенол, выделенный нами. Это нашло объяснение в большой нестойкости абиенола и способности его к полимеризации. Если нагревать абиенолгидрат до температуры $90-95^\circ$

вакууме (3 мм рт. ст.), то последний теряет воду (1 моль H_2O), переходя в абиенол. При растворении полученного таким путем абиенола в спирте выпадает белый аморфный осадок с т. пл. $115\text{--}120^\circ$. Элементарный анализ и определение молекулярного веса, произведенные нами, показали, что мы имеем дело с полимером абиенола ($\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$)₅, обладающим вращением $[\alpha]_D + 15^\circ$. Полимеризация абиенола может быть вызвана освещением видимым светом. Теперь нам становятся понятными и противоречивые данные Винхауса и Муке. Несомненно последние имели дело с частично полимеризованным абиенолом.

Следует еще указать, что из абиенола, вопреки данным Винхауса и Муке, может быть вновь получен абиенолгидрат, если абиенол обработать этиловым спиртом (96%) и как обычно охладить. Таким образом переход от абиенолгидрата к абиенолу и обратно не сопровождается структурными изменениями молекулы (исключая полимеризацию).

Экспериментальная часть

Выделение абиенолгидрата. 1 кг пихтовой живицы (ее константы: $[\alpha]_D - 10,88$, $n_D^{20} 1,5153$, $d_4^{20} 1,0021$, к. ч. 58, ч. о. 119, и. ч. 44) подвергали обработке петролейным эфиром (20 л) до прекращения помутнения раствора. Отфильтровав аморфный осадок, удаляли избыток петролейного эфира. К 3—3,5 л петролейного раствора прибавляли 1 л этилового эфира. Полученный раствор обрабатывали 10% водной калийной щелочью. При этом кислоты в виде солей переходили в водный раствор. Эфирно-петролейный раствор, оставшийся после отделения смоляных кислот, служил для выделения абиенолгидрата. Для этой цели, добавив эфир и отогнав скипидар с водяным паром, оставшуюся вязкую, желтоватую массу экстрагировали эфиром. Затем удалили эфир, не подвергая раствор нагреванию, и остаток растворили в этиловом спирте. При стоянии раствора при температуре от -5 до -10° выделились чешуйчатые кристаллы (50 г), которые после двух перекристаллизаций из спирта имели т. пл. $63\text{--}64^\circ$; $[\alpha]_C + 18,0^\circ$, $[\alpha]_D + 19,5^\circ$, $[\alpha]_F + 38,4^\circ$, $[\alpha]_F / [\alpha]_C = 2,13^\circ$ ($C = 5$, в эфире); $[\alpha]_C + 30,0^\circ$, $[\alpha]_D + 37,4^\circ$, $[\alpha]_F + 66,0^\circ$, $[\alpha]_F / [\alpha]_C = 2,20^\circ$ ($C = 5$, в спирте); 238 мμ ($\lg \epsilon 4,18$).

Элементарный анализ:

Найдено %: С 76,88; 77,01; Н 11,73; 11,85; число акт. Н 2,7
 $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Вычислено %: С 76,62; Н 11,37; число акт. Н 3

Йодные числа абиенолгидрата: при стоянии навески с раствором йода 1 сутки: 130,6, 132,3; 3 суток: 150,4, 151,3; 8 суток: 185,0, 185,2 (вычислено на две двойных связи 190).

Получение тетрагидроабиенола гидрированием абиенолгидрата. Взято 4,1 г абиенолгидрата, 60 мл спирта, 0,4 г плат-черни. Поглощено 648 мл H_2 (вычислено на две двойных связи 90 мл). После удаления спирта выделили вещество, которое плавилось при $45\text{--}46^\circ$. Перекристаллизовав его из уксусной кислоты получили продукт с т. пл. $48\text{--}49^\circ$; $[\alpha]_D - 4,0^\circ$ ($B = 3$, в спирте); $d_4^{50} 0,93481$, $n_D^{50} 1,48776$.

Такие же результаты получились при гидрировании абиенолгидрата в ледяной уксусной кислоте. Элементарный анализ:

Найдено %: С 80,52, 80,56; Н 12,69; 12,75
 $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}$. Вычислено %: С 80,88; Н 12,77

MR_D найдено 77,63, вычислено 77,83

Получение абиенола. В колонку, заполненную 700 г окиси алюминия (нейтральная, 3 акт), вводили 20 г абиенолгидрата, растворен-

ного в 150 мл петролейного эфира. Промывали колонку 1 литром петролейного эфира и элюировали абиенол 1 л бензола. Затем бензол удаляли в вакууме, в токе азота, в темноте, полностью исключая нагревание. Последние следы бензола удаляли в вакууме при остаточном давлении 0,1 мм рт. ст. После удаления всего бензола, вещество закристаллизовалось. Получено 15 г кристаллического продукта с т. пл. 40—42°; $[\alpha]_D + 38,59^\circ$ ($C = 10$, в спирте); $\lambda_{\text{макс}}$ 238 мμ (в спирте), $\lg \epsilon$ 4,31.

Элементарный анализ:

Найдено %: С 82,45; 82,58; Н 11,86; 11,83; ОН 6,33; 6,40
 $C_{17}H_{28}O$. Вычислено %: С 82,25; Н 11,37; ОН 6,85

Получение полимера абиенола. Навеску абиенолгидрата (1,2564 г) помещали во взвешенную пробирку и нагревали при температуре 90—95° в вакууме при остаточном давлении 3 мм в течение 5 часов. При этом выделилось 0,0847 г воды (6,74%). Получившаяся прозрачная вязкая масса была растворена в 10 мл спирта. Нерастворившийся белый аморфный осадок был отфильтрован и высушен. Получилось 0,1 г продукта с т. пл. 115—120°, $[\alpha]_D + 5^\circ$.

Найдено %: С 82,53; 82,44; Н 11,78; 11,76; М 1269; 1301
 $(C_{17}H_{28}O)_5$. Вычислено %: С 82,25; Н 11,37; М 1220.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
6 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Winhaus, R. Muske, Ber., **75**, 1830 (1942). ² Г. В. Пигулевский и В. Г. Костенко, Вестн. Лен. унив., № 4, сер. физ. и хим., в. 1, 154 (1959).
³ E. R. Blout, E. R. Fields, R. Karplus, J. Am. Chem. Soc., **70**, 194 (1948).
⁴ J. J. Fox, A. E. Martin, Proc. Roy. Soc., **A175**, 208 (1940). ⁵ Л. Белламан, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957, стр. 57.

Член-корреспондент АН СССР Г. А. РАЗУВАЕВ и А. И. ГРАЕВСКИЙ

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИНДИКАТОРНЫМ МЕТОДОМ

В качестве катализаторов для полимеризации этилена пропилена и других α -олефинов широко применяются алюминийорганические соединения, причем, как правило, употребляются разбавленные (конц. 0,1—10%) растворы. Анализ таких растворов представляет значительные трудности, в настоящее время нет быстрого и простого метода анализа этих веществ.

Можно предполагать, что наличие у центрального атома алюминия 3р-электронно-ненасыщенного уровня, открытого для электронной атаки, определяет кислые свойства алюминийорганических соединений («обобщенные кислоты» по Льюису (¹)) и позволит осуществить титрование в присутствии обычных кислотно-основных индикаторов.

В связи с этим представлялось интересным выяснить, как взаимодействуют алюминийалкилы, алюминийарилы и их производные с индикаторами органическими основаниями. Для этого синтезированные описанными методами $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (т. кип. 130°/50 мм), $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ (т. кип. 148°/50 мм), $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (т. кип. 125°/50 мм), $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ (т. кип. 115°/50 мм), $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (т. кип. 109°/10 мм), $\text{AlC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (т. кип. 148°/10 мм), а также $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ * растворялись в очищенном и освобожденном от кислорода толуоле и смешивались с растворами метилового фиолетового в диторетане.

Было обнаружено, что индикатор при добавлении к нему $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и его галоидопроизводных меняет цвет с фиолетового (щелочная форма) на желтый или зеленый (кислая форма). Аналогично действовали на индикатор $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$.

Если к полученным желтым или зеленым растворам прилить избыток какого-нибудь органического основания, цвет снова становится фиолетовым. Интересно, что соединения типа AlR_2OR и $\text{AlR}(\text{OR})_2$ не изменяют окраски индикатора.

Нейтральные свойства этих веществ можно, вероятно, объяснить экранизацией 3р-уровня алюминия свободными электронными дублетами кислорода.

Нами было проведено титрование алюминийорганических соединений некоторыми органическими основаниями (бутилацетат, этилацетат, диметиланилин, этиловый эфир, пиридин и др.) с применением индикаторов. Были выбраны индикаторы, хорошо растворяющиеся в органических растворителях и дающие четкие переходы в эквивалентной точке. Они, как правило, содержали аминогруппы (метилловый фиолетовый, кристаллический фиолетовый, генциан-фиолетовый и пр.).

На рис. 1 (а, б, в, г) приведены кривые титрования, соответственно, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$, сесквихлорида (эквимолекулярная смесь $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$) и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ диметиланилином в толуоле в при-

* $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ был любезно предоставлен нам А. Ф. Поповым, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ —Е. В. Митрофановой.

существовании индикатора метилового фиолетового. На оси абсцисс отложено молярное отношение диметиланилин — металлоорганическое соединение, на оси ординат — процент щелочной формы индикатора. Процент щелочной формы определялся спектрофотометрически на монохроматоре УМ-2. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Кривые титрования алюминийорганических соединений органическими основаниями напоминают кривые титрования сильных кислот сильными основаниями. Алюминийалкилы, алюминийарилы и их галоидопроизводные являются довольно сильными апротонными кислотами.

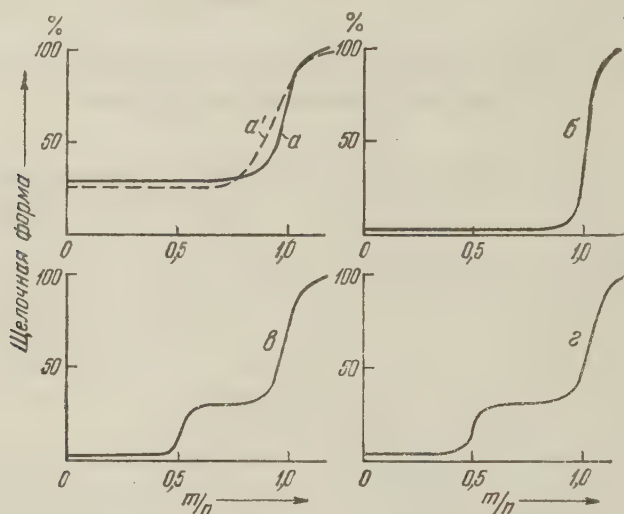


Рис. 1. Титрование алюминийорганических соединений диметиланилином в присутствии метилового фиолетового.
 a — $Al(C_6H_5)_3$; a' — $Al(C_2H_5)_2Cl$; $б$ — $AlC_2H_5Cl_2$;
 $в$ — $Al(C_2H_5)_2Cl + AlC_2H_5Cl_2$; $г$ — $Al(C_2H_5)_2Br$

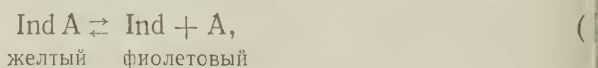
2. Диметиланилин реагирует с этими кислотами в соотношении 1 : 1.

3. $Al(C_2H_5)_2Br$ и $AlC_2H_5Cl_2$ значительно отличаются по силе от $Al(C_6H_5)_3$ и $Al(C_2H_5)_2Br$.

4. $Al(C_2H_5)_2Br$ ведет себя, как двухосновная кислота, что пока не может найти удовлетворительного объяснения.

5. Возможно раздельное определение $Al(C_2H_5)_2Cl$ и $AlC_2H_5Cl_2$ при их совместном присутствии.

Для сравнения силы кислот в ряду $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $AlC_2H_5Cl_2$, $Al(C_2H_5)_2Br$ был применен так называемый метод устойчивости солей индикаторов⁽²⁾. Он основан на том, что соль, образованная данным основанием и какой-либо кислотой, распадается в растворе (подвергается сольволизу) тем полнее и при тем большей концентрации раствора, чем слабее кислота. Если в качестве основания взят индикатор, то о распаде соли удобно судить по изменению окраски. Так, метиловый фиолетовый в свободном состоянии имеет фиолетовую окраску. Цвет его солей с кислотами — желтый или зеленый. При разбавлении раствора соли равновесие реакции.



где A — кислота, смещается вправо, и при определенном разведении соли полностью распадается (цвет становится фиолетовым).

В табл. 1 приведены сравнительные данные по разбавлению растворов солей метилового фиолетового с триэтилалюминием и его галоидопроизводными.

ыми (разбавление, необходимое для полного распада соли триэтилалюминия, принято за единицу). Там же даны значения относительной электропроводности сравниваемых кислот (электропроводность $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ принята за единицу). Как видно из данных табл. 1, существует параллелизм между результатами, полученными по методу разведения, и электрохимическими данными. В соответствии с этими результатами кислоты по их силе можно расположить в ряд:



Следует отметить, что при употреблении индикаторов можно принять только разбавленные растворы алюминийалкилов. Растворы с концентрацией выше 30—40% обычно разрушают индикатор. В качестве растворителей применяются толуол, ксилол, бензин, гептан.

Настоящая работа представляет практический интерес с точки зрения быстрого определения концентрации алюминийорганических соединений в присутствии продуктов их окисления типа AlR_2OR и $\text{AlR}(\text{OR})_2$. С помощью кислотно-основных индикаторов можно также качественно обнаруживать алюминийорганические соединения (в отсутствие, конечно, других кислот).

Таблица 1

Опыт по разложению солей индикаторов

Кислота	Разведение*	Электропроводность**
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1	1
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	15	3
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$	120	46
$\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$	855	85

* За единицу условно принято разведение, при котором распадается соль, образованная триэтилалюминием и метиловым фиолетовым.

** За единицу принята электропроводность раствора триэтилалюминия.

Поступило
6 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, N. Y., 1923, p. 41; G. N. Lewis, J. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1886, 1894 (1939). ² A. Hantzsch, *V. Voigt, Ber.*, **62**, 975 (1929).

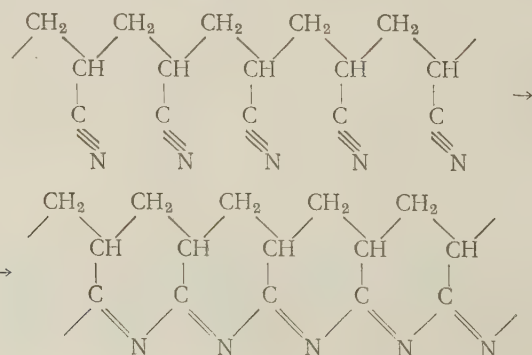
Академик А. В. ТОПЧИЕВ, М. А. ГЕЙДЕРИХ, Б. Э. ДАВЫДОВ,
академик В. А. КАРГИН, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ, И. М. КУСТАНОВИЧ
и Л. С. ПОЛАК

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛНИТРИЛА

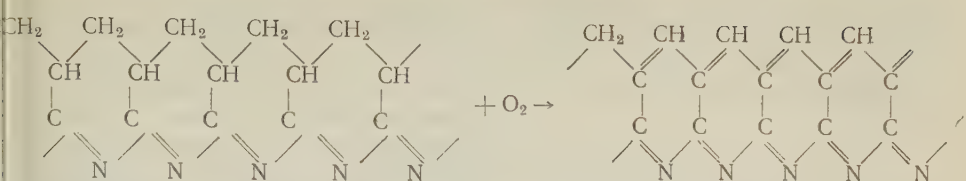
Трудность создания органических материалов с электронной проводимостью связана с тем, что в силу особенностей обычных органических соединений разрешенные энергетические зоны, если они вообще возникают, узки, а запрещенные зоны — очень широки. Ширина запрещенных зон для подобных веществ так велика, что при температурах, при которых вещество еще не разлагается, возбуждение электронов не происходит. Полупроводниковые свойства описанных в литературе органических веществ обычно связаны с наличием конденсированных ароматических колец и атомов азота (¹). Большой интерес могут иметь полимеры с кратными, в частности, с сопряженными двойными связями, а также содержащие в цепи атомы, имеющие на внешних уровнях электроны, не участвующие в химической связи (например, атомы азота). В такого рода полимерах должно сравнительно легко возникать носители тока, и при достаточно высокой регулярности структуры полимера рассеяние электронов в них должно быть мало. Требуемая степень регулярности может быть приближенно оценена из величины свободного пробега электрона в полупроводнике: длины C—C-связей, длины мономерного звена и длины волны электронов. Оказывается, что в случае максимально вытянутого волокна, в котором молекулы полимера ориентированы в направлении тока, для того чтобы не было рассеяния на нерегулярностях структуры, обусловленных нерегулярностью строения, достаточно иметь полимерную молекулу, в основной цепи которой на каждые 35 мономерных звеньев не было бы разветвления, состоящих более чем из 12 атомов углерода. Создание полимеров такой степени регулярности в настоящее время вполне осуществимо.

С изложенной точки зрения представляет значительный интерес изучение продуктов термического превращения полиакрилнитрила, которые до сих пор исследовались только с точки зрения их значительной термостойкости (²).

Существует мнение, что при термической обработке полиакрилонитрил претерпевает следующие превращения (³):



далее вследствие окислительного дегидрирования



Наличие сопряженных двойных связей, а также регулярно чередующихся атомов азота, у которых пара электронов, не осуществляющая химическую связь, находится под воздействием как винильной (относительно атома азота), так и аллильной двойных связей, заставляет ожидать у этих полимеров полупроводниковые свойства.

Нами были исследованы полупроводниковые свойства продуктов термического превращения полиакрилонитрила, полученного полимеризацией акрилонитрила металлоорганическими катализаторами (LiC_4H_9), при низких температурах (мол. вес 10 000), литием в жидком аммиаке, окислительно-восстановительным иницированием (мол. вес 100 000), а также полимера, полученного ионной полимеризацией с последующим облучением изотопом γ -излучения $1,1 \cdot 10^{22}$ эв. Термической обработке подвергались образцы полиакрилонитрила как в порошках, так и образцы в виде волокон. Полученные образцы исследовались с помощью электронного парамагнитного резонанса (э. п. р.); для некоторых образцов волокон определялась зависимость электропроводности от температуры. Прибор э. п. р. и методика измерения описаны (3); все измерения спектров э. п. р. (см. табл. 1) производились при комнатной температуре.

Таблица 1

Метод получения	Обработка		Данные э. п. р.			Число электронов с неспаренными спинами в 1 г вещества
	термическая	облучение	ΔH , гаусс	g -фактор	Δg	
Окислительно-восстановительное иницирование	—	—	Нет сигнала			$4,0 \cdot 10^{18}$
то же	+	—	31,7	1,981	—0,021	
Дианионная полимеризация	—	—	Нет сигнала			$5,1 \cdot 10^{18}$
то же	+	—	28,2	1,998	—0,004	
Ионная полимеризация ($t = -70^\circ$)	—	—	Нет сигнала			$1,7 \cdot 10^{18}$
то же	—	+	Нет сигнала			
»	+	—	25,7	1,989	—0,013	$1,5 \cdot 10^{19}$
»	+	+	24,9	2,001	—0,001	

Из данных табл. 1 следует, что:

- Полученные полупроводники обладают электронной проводимостью ($g < 0$);
- Концентрация носителей тока $10^{18} - 10^{19}$, т. е. вырождение невелико.
- Полуширина полосы спектров э. п. р., характеризующая время релаксации, равна 10—20 гаусс.

Во всех случаях сверхтонкая структура в спектре э. п. р. не отмечена, наблюдалась одна относительно узкая линия в соответствии с результатами Флечера (4).

На рис. 1 показана зависимость электропроводности от температуры для полиакрилонитрила, полученного окислительно-восстановительным иницированием и подвергнутого термическому превращению.

Вычисленная на основе кривой рис. 1 ширина запретной зоны $\Delta E = 1,7$ эв. Этот полупроводник может работать при гораздо более высокой температуре (при 300° разложение полимера еще не происходит), чем, например, германий. Такая ширина запретной зоны позволяет считать также, что полупроводниковые свойства не связаны с обугливанием образца полиакрилонитрила при термической обработке, так как запрещенная зона для графита чрезвычайно узка. Термически обработанный полиакрилонитрил разлагает перекись водорода, что характерно для полупроводниковых катализаторов.

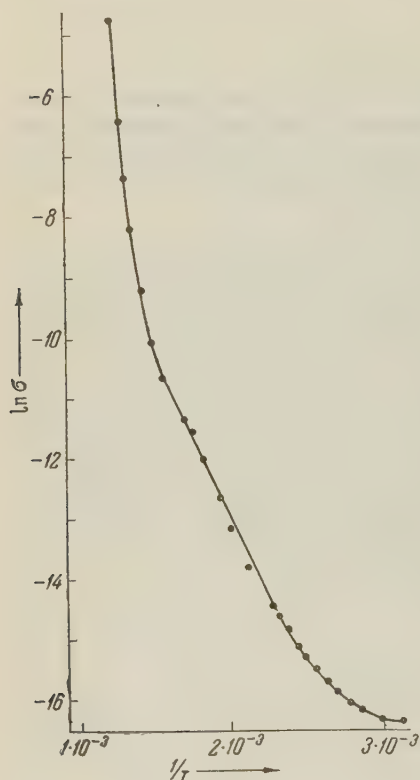


Рис. 1

Таким образом, полученные на основе полиакрилонитрила материалы имеют типичные полупроводниковые свойства и в силу их характера и высокой теплостойкости могут работать при повышенных температурах.

Так как полиакрилонитрил набухает в концентрированных растворах солей, то возможно (перед термической обработкой) ввести в полимер ионы металлов, которые могли бы быть донорами электронов.

В табл. 2 приведены данные, полученные путем изучения спектра э. п. р. двух образцов полиакрилонитрила, пропитанного перед термической обработкой растворами солей. Удельная электропроводность образца, пропитанного CuCl_2 , резко возрастает и достигает (при 300°) $10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Нами показано также, что предварительное облучение полиакрилонитрила γ -лучами дозой в $1,1 \cdot 10^{22}$ эв с последующей термической обработкой приводит к резкому увеличению концентрации электронов с неспаренными спинами (до $1,5 \cdot 10^{19}$) по сравнению с необлученным полимером. Если

Т а б л и ц а

Метод получения полиакрилонитрила	Обработка		Данные э. п. р.			Число электронов с неспаренными спинами в 1 веществе
	термическая	пропитка солями	ΔH , гаусс	g -фактор	Δg	
Окислительно-восстановительное иницирование	—	—	Нет сигнала			
То же	+	—	31,7	1,981	—0,021	$4,0 \cdot 10^{19}$
» »	+	CrCl_3	30,9	1,999	—0,003	$5,2 \cdot 10^{19}$
» »	+	CuCl_2	47,5	1,995	—0,007	$1,8 \cdot 10^{19}$
Ионная полимеризация	—	—	Нет сигнала			
То же	+	ZnCl_2	20,4	2,000	—0,002	$8,8 \cdot 10^{19}$

получить полиакрилонитрил радиационной полимеризацией, а затем обработать его термически, то концентрация носителей тока практически оказывается такая же, как в образцах, полученных при обычных способах полимеризации акрилонитрила.

Таким образом, воздействие γ -излучения на полимер делает более эффективной последующую термическую обработку для получения материалов с полупроводниковыми свойствами.

Поступило
16 VII 1959

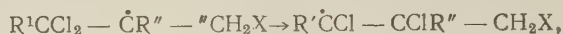
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Р. Иоффе, Физика полупроводников, Изд. АН СССР, 1957. ² Сборн. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, ИЛ, 1957, стр. 442. ³ Ю. А. Колбановский, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, А. С. Щербакова, ДАН, 129 (1959). ⁴ R. C. Fletcher, W. A. Lager, G. L. Pearson, F. D. Meritt, Phys. Rev., 95, 844 (1954). ⁵ R. C. Houtz, Text. Res. J., 20, 786 (1950).

Член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, В. Н. КОСТ,
М. Я. ХОРЛИНА и академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА К 1,1,1,2-ТЕТРАХЛОРПРОПЕНУ-2 И 1,1,2-ТРИХЛОРПРОПЕНУ-2 В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА

В ряде предыдущих работ нами (^{1, 2}) совместно с Л. И. Захаркиным (³) и А. Б. Белявским (⁴) были обнаружены перегруппировки в свободных радикалах типа:

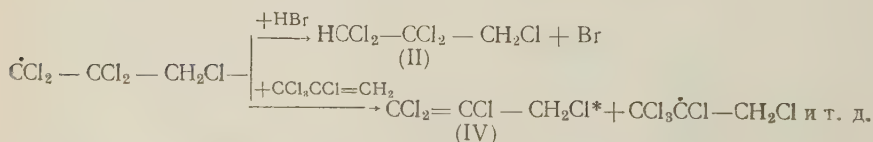
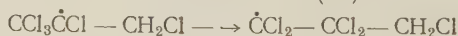
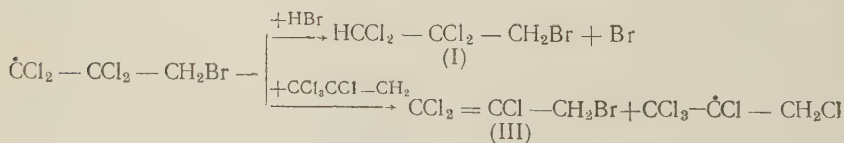


где $R^1 = Cl$ или H ; $R'' = H, CH_3, Br$; $X = Br, CCl_3, Cl$, получаемых в реакциях присоединения $HBr, BrCCl_3$ и Br_2 к полихлоролефинам $R^1CCl_2CR'' = CH_2$.

В настоящей работе мы изучили присоединение HBr в присутствии перекиси бензоила к 1,1,1,2-тетрахлорпропену-2 и 1,1,2-трихлорпропену-2.

Взаимодействие HBr с 1,1,1,2-тетрахлорпропен-2 привело к смеси продуктов, из которой был выделен 1,1,2-тетрахлор-3-бромпропан (I) с выходом около 30%. Кроме того, реакционная смесь содержала $CHCl_2 - CCl_2 - CH_2Cl$ (II), $CCl_2 = CCl - CH_2Br$ (III), $CCl_2 = CCl - CH_2Cl$ (IV).

Наличие I и II показывает, что и в данном случае присоединение протекает с перегруппировкой указанного типа. Небольшой выход I, а также наличие в продуктах реакции II, III и IV объясняется, по-видимому, относительно малой устойчивостью промежуточных радикалов, разлагающихся с передачей атома хлора:



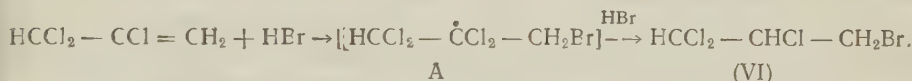
Вещество I по составу, константам и и.-к. спектру идентично 1,1,2,2-тетрахлор-3-бромпропану, полученному нами по схеме



* Возможно, что $CCl_2 = CCl - CH_2Cl$ образовался в результате аллильной изомеризации $CCl_3\dot{C}Cl = CH_2$ под влиянием бромистого водорода.

отличается по константам и и.-к. спектру от 1,1,1,2-тетрахлор-3-бромпропана, полученного нами хлорированием $\text{CCl}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br}$. При обработке щелочью в этилцеллозольве I отщепляет хлористый водород с образованием соединения III, которое было охарактеризовано в виде хлоргидрата диэтиламинного производного $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ (V). Соединение II по составу, константам и и.-к. спектру отвечает 1,1,2,2,3-пентахлорпропану, полученному встречным синтезом — хлорированием $\text{CHCl}_2\text{CCl} = \text{CH}_2$. Трихлорбромпропен III с диэтиламином и тиомочевой кислотой дает производные, идентифицированные в виде хлоргидрата и пикрата соответственно. При реакции с Hg соединении III дает трихлораллилмеркуробромид $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CH}_2\text{HgBr}$, идентичный полученному заводским путем (6). Тетрахлорпропен IV по свойствам отвечает известному 1,1,2,3-тетрахлорпропену и с диэтиламином дает соответствующее производное V.

Присоединение HBr к 1,1,2-трихлорпропену-2 протекает без перегруппировки с образованием 1,1,2-трихлор-3-бромпропана, что видно из схемы



Такой ход реакции, очевидно, связан с большей стабильностью образующегося радикала А по сравнению с радикалом строения $\dot{\text{C}}\text{HClCCl}_2\text{CH}_2\text{Br}$, который мог бы образоваться при перегруппировке.

Вещество VI по составу, константам и и.-к. спектру идентично известному 1,1,2-трихлор-3-бромпропану. Кроме того, получено изотиомочевинное производное $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2$ в виде пикрата, которое идентично соответствующему производному, синтезированному из известного 1,1,2-трихлор-3-бромпропана.

Экспериментальная часть

Присоединение HBr к $\text{CCl}_3\text{CCl} = \text{CH}_2$. Через раствор 120 г 1,1,1,2-тетрахлорпропена-2 * и 0,5 г перекиси бензоила был пропущен бромистый водород при температуре 60—70° до насыщения. Продукты реакции промыты раствором соды, водсй, высушены над CaCl_2 , при перегонке на колонке при 7 мм получены следующие фракции: I 26—27°, 17 г; II 27—57°, 6,5 г; III 57—77°, 46,5 г; IV 77—78°, 48 г, остаток 5 г. Фракция I — исходный 1,1,1,2-тетрахлорпропен-2.

Из фракции II выделен 1,1,2,3-тетрахлорпропен-1 с т. кип. 70°/32 мм; n_D^{20} 1,5182; d_4^{20} 1,5500 (лит. данные (6): т. кип. 68°/30 мм; n_D^{20} 1,5160; d_4^{20} 1,5409). Хлоргидрат диэтиламинного производного: т. пл. 168—169° (лит. данные (7): 169°). Проба смешанного плавления хлоргидрата с заведомо полученным соединением депрессии температуры плавления не дала.

Фракция III состоит, в основном, из 1,1,2-трихлор-3-бромпропена-1 (18 г) и 1,1,2,2,3-пентахлорпропана (16 г), которые были выделены из смеси разгонкой на колонке. Трихлорбромпропен (сильный лакриматор): т. кип. 79—80°/20 мм; n_D^{20} 1,5488; d_4^{20} 1,7924 (лит. данные (1) для $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CH}_2\text{Br}$ 78—79°/19 мм; n_D^{20} 1,5550; d_4^{20} 1,8835). Заниженные константы обусловлены примесью близкокипящих фракций. Строение трихлорбромпропена было подтверждено получением производных:

- 1) с диэтиламином: т. пл. хлоргидрата 169° (лит. данные (7) 169°);
- 2) с тиомочевой кислотой: т. пл. пикрата 176—176,5° (из спирта).

Найдено %: С 26,73; 26,88; Н 1,72; 1,80
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}_5\text{O}_7\text{S}$. Вычислено %: С 26,77; Н 1,80

* Получение 1,1,1,2-тетрахлорпропена-2 см. (6).

3) с ртутью: $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CH}_2\text{HgBr}$, т. пл. 117° (лит. данные⁽⁵⁾): т. пл. 117°). Смешанные пробы полученных производных с заведомыми образцами не дали депрессии температур плавления.

1,1,2,2,3-пентахлорпропан после обработки спиртовым раствором тиомочевины, а затем H_2SO_4 на холоду, для освобождения от примеси непредельных соединений, был вновь перегнан. Т. кип. $82^\circ/20$ мм; n_D^{20} 1,5122; d_4^{20} 1,6240; MR 39,99; вычислено MR 40,39.

Найдено %: С 17,02; 17,01; Н 1,33; 1,34
 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_5$. Вычислено %: С 16,65; Н 1,40

1,1,2,2,3-пентахлорпропан, полученный хлорированием 1,1,2-трихлорпропена-2, имеет т. кип. $80^\circ/19$ мм; n_D^{20} 1,5106; d_4^{20} 1,6243; d_4^{25} 1,6190; MR 39,90; вычислено MR 40,39 (лит. данные⁽⁸⁾): т. кип. $78-79^\circ/16$ мм; n_D^{25} 1,5080, d_4^{25} 1,6199).

И.-к. спектры пентахлорпропанов, полученных обоими путями, идентичны. Альтернативный 1,1,1,2,3-пентахлорпропан имеет⁽⁶⁾ т. кип. $64-65^\circ/9$ мм; n_D^{20} 1,5105; d_4^{20} 1,6117, а также резко отличается по и.-к. спектру. Фракция IV состояла из 1,1,2,2-тетрахлор-3-бромпропана, т. кип. $78^\circ/7$ мм; n_D^{20} 1,5385; d_4^{20} 1,9114; MR 42,71; вычислено MR 43,29.

Найдено %: С 14,18; 14,06; Н 0,98; 1,10; Hal 84,64; 84,68
 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_4\text{Br}$. Вычислено %: С 13,81; Н 1,16; Hal 85,00

1,1,2,2-тетрахлор-3-бромпропан был получен также хлорированием 1,2-дихлор-3-бромпропена-1 *, т. кип. $78^\circ/7$ мм; n_D^{20} 1,5388; d_4^{20} 1,9109; MR 42,74; вычислено MR 43,29. И.-к. спектры 1,1,2,2-тетрахлор-3-бромпропанов, полученных обоими путями, идентичны.

Кроме того хлорированием $\text{CCl}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br}$ был получен 1,1,1,2-тетрахлор-3-бромпропан: т. кип. $82-82,5^\circ/8$ мм; n_D^{20} 1,5347; d_4^{20} 1,8922; MR 42,89; вычислено MR 43,29.

Найдено %: С 13,94; 13,81; Н 1,18; 1,19
 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_4\text{Br}$. Вычислено %: С 13,81; Н 1,16

И.-к. спектр этого тетрачлорбромпропана заметно отличается от и.-к. спектра 1,1,2,2-тетрахлор-3-бромпропана.

При дегидрохлорировании спиртовой щелочью тетрачлорбромпропана, выделенного из IV фракции, был получен 1,1,2-трихлор-3-бромпропен с т. кип. $76-78^\circ/15$ мм; n_D^{20} 1,5450; d_4^{20} 1,8775 (лит. данные⁽¹⁾ $78-79^\circ/19$ мм; n_D^{20} 1,5550; d_4^{20} 1,8835), который с диэтиламиноом дает производное, по константам идентичное заведомому образцу⁽¹⁾. Проба смешанного плавления образцов хлоргидратов этих аминов депрессии температуры плавления не дала.

Присоединение HBr к $\text{CHCl}_2\text{CCl} = \text{CH}_2$. В раствор 80 г $\text{CHCl}_2 - \text{CCl} = \text{CH}_2$ ** и 0,5 г перекиси бензоила в 140 г CCl_4 был пропущен бромистый водород до насыщения. Продукт реакции был обработан как в случае реакции с 1,1,1,2-тетрахлорпропеном-2 и после отгонки CCl_4 и непрореагировавшего трихлорпропена перегнан на колонке. Выделено 27 г фракции с т. кип. $64-64,5^\circ/5$ мм и 17 г высококипящих фракций ($125-135^\circ/3$ мм), которые ближе не исследованы.

* 1,2-дихлор-3-бромпропен был получен длительным нагреванием 1,2,3-трихлорпропена-1 с бромистым натрием в ацетоне. Т. кип. $57-58^\circ/17$ мм; n_D^{20} 1,5438; d_4^{20} 1,8012; MR 33,27; вычислено MR 33,09.

Найдено %: С 18,91; 18,91; Н 1,47; 1,51
 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}$. Вычислено %: С 19,01; Н 1,60.

** Получение $\text{CHCl}_2 - \text{CCl} = \dot{\text{C}}\text{H}_2$ см. (3).

Фракция 64—64,5°/5 мм представляет собой чистый 1,1,2-трихлор-3-бромпропан; n_D^{20} 1,5303; d_4^{20} 1,8398; MR 38,02; вычислено MR 38,42. 1,1,2-Трихлор-3-бромпропан, полученный по методике (²), имеет следующие константы: т. кип. 64—65°/5 мм; n_D^{20} 1,5296, d_4^{20} 1,8424.)

Найдено %: С 16,03; 15,95; Н 1,51; 1,58
C₃H₄Cl₃Br. Вычислено %: С 15,92; Н 1,78

И.-к. спектр идентичен спектру заведомого 1,1,2-трихлор-3-бромпропана. Получено изотиомочевинное производное, т. пл. пикрата 158,5°.

Найдено %: С 26,41; 26,31; Н 2,36, 2,47
C₁₀H₁₀Cl₃N₅O₇S. Вычислено %: С 26,65; Н 2,24

Проба смешанного плавления с пикратом изотиомочевинного производного, полученного из заведомого 1,1,2-трихлор-3-бромпропана, депрессии температуры плавления не дала.

Поступило
5 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 10, 1205, 1219. ² А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, М. Я. Хорлина, Избр. тр., 2, 1959. ³ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН, 81, 199 (1951). ⁴ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Белявский, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 6, 1028. ⁵ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Ф. К. Величко, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 1, 40. ⁶ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 5, 508. ⁷ Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 233. ⁸ L. G. Hatch, D. W. Donald, J. Am. Chem. Soc., 74, 3328 (1952).

Н. И. ШЕВЕРДИНА, Л. В. АБРАМОВА
и член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

ЦИНКОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КЛАССА Ar_2Zn И ИХ ДИОКСАНАТЫ

Как нами ранее было впервые показано (¹), цинкорганические соединения класса $RZnX$ (X — галоид) могут быть выделены в чистом кристаллическом состоянии в виде их комплексов с эфиром или диоксаном *.

Далее описано в литературе, что все галоидные соли цинка дают соответствующие диоксанаты формулы $ZnX_2 \cdot 2C_4H_8O_2$, тогда как эфират, $ZnX_2 \cdot 2$ эф. известен лишь для йодистого цинка (²).

В свете этих данных представляло интерес выяснить вопрос о существовании аналогичных комплексов для цинкорганических соединений класса Ar_2Zn , тем более, что подобный комплекс, например, ди-*n*-хлорфенилцинк с эфиром ранее не был обнаружен (³).

Действительно все описанные нами в настоящей работе цинкдиарилы не дали соответствующих эфиратов, однако в случае диоксана ** мы выделили комплексы $[C_6(H_5)_2Zn \cdot C_4H_8O_2]_2$ ($n-CH_3C_6H_4$)₂ $[Zn \cdot C_4H_8O_2]$, $(\alpha-C_{10}H_7)_2Zn \cdot C_4H_8O_2$.

Диоксанаты представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в эфире и диоксане, нерастворимые в бензоле и петролейном эфире.

В связи с получением диоксанатов (а также соединений класса $ArZnX$ (¹)) необходимо было усовершенствовать метод получения исходных цинкдиариллов. Последние впервые были получены Гильпертом и Грютнером (⁵) при нагревании дифенилртути с металлическим цинком в отсутствие растворителя.

Этот слишком жесткий метод был улучшен Кочешковым, Несмеяновым и Потросовым (³) путем ведения реакции в кипящем ксилоле, что позволило расширить синтез на ряд цинкорганических соединений с заместителями в ядре. Недостатком метода с применением цинка является зависимость удачи синтеза от состояния металла (предпочтительна так называемая «Zink-Wolle»).

Позже Виттиг (⁶) успешно применил на примере дифенилцинка реакцию между хлористым цинком и фениллитием в эфирной среде. Продукт реакции после удаления эфира перегонялся в высоком вакууме (0,01 мм, 160°).

Для того чтобы избежать перегонки в вакууме, которая при переходе к высшим цинкдиарилам (при этом методе неизбежно загрязненным примесью высших диариллов типа дифенила) потребовала бы более глубокого вакуума и еще более высокой температуры, мы предпочли работать, исходя из твердых литийариллов.

Последние, полученные по методике, разработанной Талалаевой и Кочешковым (⁷) (обменная реакция $X — M$), в отличие от обычного получе-

* С. Гвоздов (⁴), кристаллизуя из йодистого этила йодистый этилцинк, не получил последний в чистом состоянии. Нам удалось, однако, выделить препарат, отвечающий по анализу формуле C_2H_5ZnJ .

** Везде 1,4-диоксан.

из арилбромидов и металлического лития в эфире практически не содержат диарилы (или в случае необходимости могут быть отмыты от их следов). В реакции же



наших условиях) диарилы возникают в ничтожном количестве. Поэтому деление чистого диарилцинка легко достигается, минуя перегонку, путем кристаллизации.

Таким путем могли быть получены дифенилцинка (выход 83%), ди-о-толилцинка (71%), ди-п-толилцинка (45%) и ди- α -нафтилцинка (46%) (два последних впервые)*.

При растворении диарилцинка в диоксане и отгонке большей части растворителя выделяют белые кристаллические осадки соответствующих диоксанатов.

Диоксанаты представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в эфире и диоксане, бензоле при нагревании, нерастворимые в петролейном эфире и гексане.

Экспериментальная часть

Все опыты проводились в специальной аппаратуре для работы в среде инертного газа, разработанной в нашей лаборатории ранее (7). Твердые диарилы получались по (7) и анализировались на содержание ArLi (обычная примесь бромистого лития). Везде в дальнейшем приведенные цифры пересчитаны на чистый ArLi.

Дифенилцинка из кристаллического фениллития. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником, капельной воронкой, термометром, вводом для азота и предварительно заполненную сухим, чистым азотом, помещают 18,8 г (2 моля) твердого фениллития, 14,8 г (0,96 моля) безводного хлористого цинка, быстро растертого в порошок в камере под сухим аргоном, и заливают 150 мл сухого ксилола. Пускают в ход мешалку и прибавляют из капельной воронки 30 мл эфира (учитывая нерастворимость фениллития и алоидного цинка в ксилоле). Температура самопроизвольно повышается до 60—80°. Смесь нагревают затем до температуры кипения ксилола в течение 5—5,5 час. и горячий раствор (70—80°) отфильтровывают от галоидных солей лития (стеклянный фильтр № 4). Осадок на фильтре промывают 3—3 раза горячим ксилолом, большую часть растворителя отгоняют, выпавший белый кристаллический осадок отсасывают, промывают петролейным эфиром и сушат в вакууме. Получено 19,9 г дифенилцинка (83,3% считая на взятый хлористый цинк), т. пл. 105°, т. пл. по лит. данным (105—107°) (5).

Найдено %: Zn 29,45; 29,77
C₁₂H₁₀Zn. Вычислено %: Zn 29,80

Дифенилцинка растворим в бензоле и других ароматических углеводородах, в четыреххлористом углероде, эфире, диоксане, нерастворим в гексане.

Диоксанат дифенилцинка (C₆H₅)₂Zn·C₄H₈O₂. 2,8 г дифенилцинка, полученного, как описано выше, растворяют в 25 мл сухого диоксана, большую часть растворителя отгоняют, выпавший осадок отсасывают и промывают петролейным эфиром. Получено 2,5 г кристаллического вещества

Найдено %: Zn 20,84; 21,55
C₁₂H₁₈O₂Zn. Вычислено %: Zn 21,26

Диоксанат дифенилцинка представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в диоксане и в эфире, нерастворимое в гексане даже при нагревании. Легко разлагается водой и спиртом.

* Интересно отметить, что прямое получение ди- α -нафтилцинка из ди- α -нафтилртути не удалось осуществить в свое время (3).

Ди-о-толилцинк из кристаллического о-толиллития. По методике, описанной выше, из 16,5 г (2 моля) твердого о-толиллития, 11 г (0,96 моля) хлористого цинка в 100 мл ксилола (с последующей добавкой 15 мл абс. эфира). После нагревания в течение 5 час. и обычной обработки получено 14,1 г белого кристаллического вещества с т. пл. 69—71° (выход 71%, считая на взятый хлористый цинк).

Найдено %: Zn 26,59; 26,15
 $C_{14}H_{14}Zn$. Вычислено %: Zn 26,46

Ди-о-толилцинк — белое кристаллическое вещество, растворимое в ароматических углеводородах, эфире, диоксане, четыреххлористом углероде, нерастворимое в гексане и петролейном эфире.

Ди-п-толилцинк из кристаллического п-толиллития. По методике, описанной выше, из 27,7 г (2 моля) п-толиллития, 18,4 г (0,95 моля) хлористого цинка в 100 мл толуола (с добавкой 20 мл абс. эфира) получено 15 г ди-п-толилцинка с т. пл. 169—170° (выход 45% считая на хлористый цинк).

Найдено %: Zn 26,28; 26,18
 $C_{14}H_{14}Zn$. Вычислено %: Zn 26,46

Ди-п-толилцинк — белое кристаллическое вещество, растворимое в бензоле, диоксане, эфире, четыреххлористом углероде, в горячем ксилоле, нерастворимое в гексане, петролейном эфире и хлороформе.

Диоксид ди-п-толилцинка $(CH_3C_6H_4)_2Zn \cdot C_4H_8O_2$. 5 г ди-п-толилцинка растворяют в 25 мл диоксана и после обработки, как описано выше, выделяют 4,8 г белого кристаллического вещества.

Найдено %: Zn 19,36; 19,64
 $C_{18}H_{22}O_2Zn$. Вычислено %: Zn 19,51

Свойства его аналогичны диоксидату дифенилцинка.

Ди-α-нафтилцинк из кристаллического α-нафтиллития. К смеси 21,6 г (2 моля) α-нафтиллития и 10 г (0,98 моля) хлористого цинка в 100 мл толуола прибавляют 20 мл абс. эфира. Смесь нагревают 5 час. до кипения растворителя. Ди-α-нафтилцинк плохо растворим в толуоле, поэтому осадок отсасывают, высушивают в вакууме и экстрагируют бензолом. Выход 11,62 г (49,5% теории, считая на взятый хлористый цинк). Ди-α-нафтилцинк при нагревании в запаянном капилляре (под аргоном) выше 200° разлагается.

Найдено %: Zn 21,01; 20,58
 $C_{20}H_{14}Zn$. Вычислено %: Zn 20,47

Диоксид ди-α-нафтилцинка $(C_{10}H_7)_2Zn \cdot C_4H_8O_2$. 1 г ди-α-нафтилцинка растворяют в 15 мл диоксана. После обычной отгонки части растворителя осадок отсасывают, промывают петролейным эфиром и сушат в вакууме. Получено 0,88 г вещества, которое плохо растворяется в эфире и диоксане, растворяется в горячем бензоле.‡

Найдено %: Zn 16,09; 16,45
 $C_{24}H_{22}O_2Zn$. Вычислено %: Zn 16,05

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
16 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Шевердина, Л. В. Абрамова, К. А. Кочешков, ДАН, 124, 602 (1959). ² H. Rheinboldt, A. Luuyken, H. Schmittmann, J. Prakt. Chem., 149, 30 (1937). ³ К. А. Кочешков, А. Н. Несмеянов, В. И. Потрошов, Уч. тр. Московск. ун-ва, 3, 305 (1934); Ber., 63, 1138 (1934). ⁴ С. Гвоздов, Журн. Русск. хим. общ., 35, 342 (1903). ⁵ S. Hilpert, G. Grüttner, Ber., 46, 1675 (1913). ⁶ G. Wittig, F. Meyer, G. Lange, Ann., 571, 167 (1954). ⁷ Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 1, 126; ЖОХ, 23, 392 (1953).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН и Г. А. БАТОВА

ИССЛЕДОВАНИЯ КАПИЛЛЯРНОГО ОСМОСА В ГАЗАХ

Существование осмотического давления в газах может быть показано на системе водород — кислород, разделенных платиновой перегородкой, проницаемой при высокой температуре для водорода, но не для кислорода.

В отличие от такого классического осмоса, под капиллярным осмосом мы разумеем возникновение перепада полного давления с обеих сторон пористой перегородки, вполне проницаемой для любых молекул и разделяющей смеси двух газов (или паров) различной концентрации. В этом случае после установления равновесия концентрации смеси с обеих сторон перегородки сравниваются и, следовательно, можно говорить только о неравновесном, квазиосмотическом давлении, существующем до тех пор, пока не установилось термодинамическое равновесие, и могущем оставаться постоянным, если имеется процесс, непрерывно компенсирующий изменение концентрации одного из компонентов смеси вследствие диффузии через перегородку. Примером может служить камера, в которой поддерживается постоянной концентрация водяных паров (за счет или сушащего вещества, или жидкой воды), и другая камера, сообщающаяся с атмосферой.

Одним из первых обнаружил капиллярный осмос в газах в 1886 году Шидловский ⁽¹⁾ — военный врач, один из спутников адмирала Макарова, применивший, в частности, указанный способ «стабилизации» перепада полного давления с обеих сторон перегородки. При этом Шидловский связывает появление перепада давления, при его отсутствии вначале, с неодинаковой скоростью диффузии через пористую перегородку молекул различного молекулярного веса.

Очевидно, что подобная упрощенная трактовка эффекта возможна, строго говоря, только когда диффузия обоих сортов молекул через перегородку происходит независимо друг от друга, а это осуществимо только, если $\lambda \gg d$, где: λ — длина пробега газовых молекул между двумя соударениями, d — поперечник пор, т. е. при кнудсеновском режиме. В этом случае, пользуясь законами кнудсеновского потока, легко рассчитать ход возрастания перепада давления во времени. Чаще реализуется противоположное условие $\lambda \leq d$, при котором, во-первых, «смещение» молекул газа в порах перегородки происходит по механизму свободной диффузии и подчиняется закону Фика

$$Q = D_{12} S \text{grad } C,$$

где S — суммарная площадь сечения пор, Q — диффузионный поток одного газа в мол/сек · см², D_{12} — коэффициент взаимной диффузии, grad C — градиент концентрации водяных паров поперек перегородки; во-вторых, в этом случае может существовать конвективный поток газовой смеси в порах, подчиняющийся в первом приближении закону Пуазейля вязкого течения через капилляры:

$$Q = \frac{S \delta \Delta P_1}{\eta V \Delta h};$$

где Q — конвективный поток, β — коэффициент фильтрации, η — вязкость воздуха, V — объем газовой смеси, содержащей моль того же газа, ΔP_1 — перепад гидростатического давления с обеих сторон пористой перегородки, Δh — толщина пористой перегородки.

Одновременный учет закона Фика и Пуазейля был положен в основу теории диффузионных приборов — гигрометров ⁽²⁾, разработанных Институтом физической химии АН СССР. При этом игнорировалась возможность того, что при наличии градиента концентрации вдоль стенок пор газовой смеси может приходить относительно них в скольжение аналогично тому,

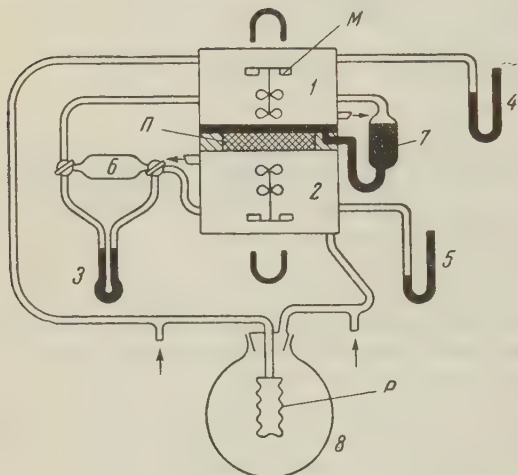


Рис. 1

как температурный градиент вызывает тепловое скольжение, рассмотренное Эпштейном ⁽³⁾ и другими как причина терморефа аэрозольных частиц. Иными словами, игнорировались поверхностные явления, связанные с ударами молекул парогазовой смеси о стенки пор и могущие вызвать подобный эффект. Возникающий за этот счет дополнительный конвективный поток может влиять не только на константу прибора, но и на его инерцию. Исследование и учет этого потока важно как для усовершенствования теории диффузионного гигрометра, так и для изучения аэрозолей.

Действительно, если аэрозольная частица находится в потоке диффузии, то вследствие наличия на ее поверхности тангенциальных градиентов концентрации может возникнуть относительное скольжение газовой смеси частицы, т. е. частица начнет двигаться в направлении потока диффузии (или в противоположном) по отношению к движению центра тяжести окружающих ее молекул газовой смеси. Таким образом в теорию движения аэрозольных частиц в поле диффузии, развитую Дерягиным и Духиным ⁽⁴⁾ на основе уравнений конвективной диффузии и учитывающую одновременно их увлечение стефановым потоком, должно быть внесено уточнение, связанное со скольжением, зависящим от градиентов концентрации.

Точный расчет движения аэрозольных частиц относительно потока Стефана был выполнен Дерягиным и Бакановым ⁽⁵⁾ для частиц, меньших длины пробега газовых молекул. Скорость движения частицы обращается в нуль при одновременном соблюдении двух условий: 1) равенства масс молекул смеси и 2) равенства произведений числа молекул в единице объема на их эффективные диаметры.

Дерягиным и Бакановым рассмотрен также случай, когда высокопористая перегородка разделяет два сосуда с различными концентрациями газовой смеси. Точнее, расчеты возможны для случая псевдомолекулярного режима течения газа, что требует применения перегородки с высоким коэффициентом пористости δ и определенного соотношения между удельной поверхностью перегородки S и средним пробегом газовых молекул

$$\frac{4(1-\delta)}{S_0} \ll \delta \ll \frac{4\delta}{S_0}.$$

В настоящее время измерения для подобных условий еще не реализованы и поэтому количественное сравнение с теорией невозможно.

В результате капиллярно-осмотического потока, вызванного скольжением газовой смеси относительно поверхности пор, давление в одной из

мер повышается, в другой падает. Постепенно рост перепада давления замедляется вследствие встречного конвективного потока под влиянием возникшего перепада полных давлений. Наконец, установится квазистационарное состояние, при котором оба потока взаимно компенсируются. Однако при этом постепенно будет происходить выравнивание концентрации с обеих сторон перегородки. В результате перепад давления начнет медленно падать, стремясь к нулю.

Целью данной работы являлось опытное исследование движения газовой смеси через пористую перегородку (при отсутствии в начале перепада давления) и перепада давления, который может в дальнейшем возникнуть в результате этого движения.

Установка для изучения капиллярно-осмотического эффекта (рис. 1) представляла собой две камеры (1 и 2), разделенные пористой перегородкой (П) из «мипоры» пористостью 56—60%, со средним диаметром пор 0,2—0,4 микрона и общей толщиной 1 мм (9 шт.). Предварительно эвакуируемые камеры, через имеющиеся патрубки, наполнялись исследуемыми газами

(рис. 2). В момент наполнения камеры разъединялись друг от друга ртутным затвором (рис. 1, 7). Внутри камер имелись магнитные мешалки (М), с помощью которых поддерживалось равномерное распределение газа или смеси газов по объему каждой из камер. Камеры были соединены с U-образным манометром (3), измеряющим перепад полного давления с обеих сторон пористой перегородки и с ртутными манометрами (4, 5), измеряющими давление в последних, когда эксперимент проводился при давлении ниже атмосферного. Для того чтобы давление в камерах при напуске газов было одинаковым, нами использовался стеклянный шар (8), разделенный на два отделения тонкой свободно провисающей резиновой перегородкой (Р). Обе части этого сосуда подключались к газопроводам. В дополнение к этому приспособлению давление в камерах после напуска окончательно выравнивалось кранами. Для того чтобы это выравнивание не сопровождалось перемешиванием газов в камерах (1 и 2), между обоими кранами был помещен цилиндр (6).

После этого открывался ртутный затвор, включались мешалки и начиналось измерение. Нами были исследованы системы газов с различными молекулярными массами: азот — аргон, азот — гелий, аргон — гелий. Температура во время эксперимента поддерживалась 21—22°.

Полученные кривые (рис. 2) характеризуют наличие капиллярно-осмотического эффекта. Чем больше разница в массах газов, тем больше эффект. Можно также изучать случай взаимной диффузии двух газов с одинаковыми молекулярными весами, когда поток Стефана отсутствует, а капиллярный осмос имеет место за счет различия радиусов молекул обоих газов. Нами исследовалась система этилен — азот. Предварительные результаты указывают на наличие эффекта и в этом случае, хотя и более слабого.

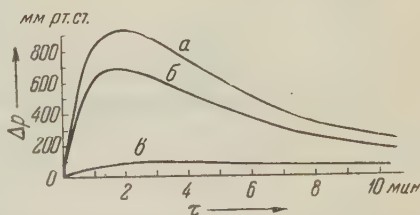


Рис. 2. Кривые капиллярно-осмотического эффекта: а — аргон — гелий; б — азот — гелий; в — аргон — азот

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
5 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Шидловский, Журн. Русск. физ.-хим. общ., часть физ., **18**, 182 (1886).
Б. В. Дерягин, П. С. Прохоров и др., ЖТФ, **26**, 887 (1956). ³ Р. Ертеин, Zs. Phys., **54**, 537 (1929). ⁴ Б. В. Дерягин, С. С. Духин, ДАН, **106**, 1 (1956). ⁵ Б. В. Дерягин, С. П. Баканов, ДАН, **117**, 959 (1957).

К. С. КРАСНОВ

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ МОДЕЛИ

(Представлено академиком А. А. Гринбергом 11 V 1959)

Химическая связь в молекулах галогенидов щелочноземельных металлов (обозначаемых ниже как MeX_2) имеет характер промежуточный между чисто ионной (типа NaF) и предельно ковалентной (типа Cl_2). Анализ свойств и структурных характеристик молекул с подобной связью можно вести как с позиции ковалентной, так и с позиции ионной связи. Возможность обеих трактовок показана в литературе ⁽¹⁻⁴⁾. «Если преобладает ионное взаимодействие, то целесообразно описывать связь с позиций электростатических и поляризационных представлений» ⁽²⁾. Близость реальной связи к одному из двух предельных видов обычно указывается степенью ионности связи. Ионность связи в молекулах MeX_2 , определенная через разность электроотрицательностей по методу Паулинга или Горди, составляет от $\sim 50\%$ для BeJ_2 и MgJ_2 до 200% для BaF_2 .

Эта весьма приблизительная оценка говорит все же, что в большинстве своем молекулы MeX_2 могут рассматриваться с ионных позиций.

Существенно важным для определения природы преобладающего взаимодействия в данной связи является расчет ее энергии, выполненный на основании определенной модели. В настоящей статье выведена формула для энергии связи в молекуле MeX_2 на основе ионной модели с учетом поляризации ионов и показано, что результаты расчета хорошо согласуются с термодимическими данными.

Энергией молекулы MeX_2 мы будем называть изменение энергии при образовании молекулы MeX_2 с равновесным расстоянием $Me-X$, равным r_0 , из катиона Me^{++} и двух анионов X^- , находящихся друг от друга на бесконечном расстоянии ($T = 0^\circ K$).

Энергия электростатического взаимодействия двух поляризующихся ионов Me^{++} и X^- по Беттхеру ⁽⁵⁾

$$W' = -\frac{Ze^2}{r} - \frac{4\alpha_1\alpha_2/r^3 + Z^2\alpha_2e^2 + \alpha_1e^2}{2r^4(1 - 4\alpha_1\alpha_2/r^6)}, \quad (1)$$

где Z — заряд катиона, равный двум; α_1 и α_2 — поляризуемость катиона и аниона. Молекулы MeX_2 линейны и симметричны ⁽⁶⁾. Поэтому для молекулы в целом выражение (1) надо удвоить. Отсюда, учитывая электростатическое отталкивание анионов, равное $+e^2/2r$, пренебрегая поляризуемостью катиона и отталкиванием диполей, индуцированных в анионах ($+ \alpha_2^2 e^2 / 16r^7$), получим энергию электростатического взаимодействия в молекуле MeX_2 :

$$W = -\frac{3,5e^2}{r} - \frac{4\alpha_2e^2}{r^4}. \quad (2)$$

Полная энергия молекулы

$$U = W + 2Ae^{-r/\rho} - \frac{c}{r^6} + \sum \frac{h\nu_0}{2}. \quad (3)$$

второй член формулы (3) выражает квантовомеханическое отталкивание между катионом Me^{++} и анионами X^- , третий член — энергию вандерваальсова притяжения ионов. Последний член представляет нулевую энергию колебаний. Величиной c/r^6 можно пренебречь, поскольку пренебрегнута поляризуемость катиона. Тогда

$$U = W + 2Ae^{-r/\rho} + \sum \frac{h\nu_0}{2}. \quad (4)$$

определяя константу A из условия равновесия $[du/dr]_{r=r_0} = 0$, получим для энергии на равновесном расстоянии r_0

$$U_0 = -\frac{3,5}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) - \frac{4\alpha_2 e^2}{r_0^4} \left(1 - \frac{4\rho}{r_0}\right) + \sum \frac{h\nu_0}{2}. \quad (5)$$

При расчете U_0 по формуле (5) используем значения межатомных расстояний $\text{Me} - \text{X}$, измеренных электронографическим методом с точностью 0,02—0,03 Å (1%) (6).

Величина ρ принята равной 0,338 Å, как и для молекул щелочных галогенидов (7). Значения α взяты по Паундсону (8). Нулевой энергией можно пренебречь; ее величина для молекул BeCl_2 , MgCl_2 , частоты колебаний которых известны (4), составляет 0,6 и 0,3% от U_0 . Для остальных, более тяжелых молекул, она должна быть еще меньше.

Вычисленные значения U_0 приведены в графе 2 табл. 1. Справедливость формулы (5) проверена сопоставлением значений U_0 термохимическими значениями $U_{0(\text{термохим})}$ графа 3 табл. 1).

По термохимическим данным рассчитано изменение энтальпии ΔH_{298} в реакции $\text{Me}_{(r)}^{++} + 2\text{X}_{(r)}^- = \text{MeX}_{2(r)}$

Таблица 1

Энергия молекул

Молекула	$-U_0$	$-U_{0(\text{термохим})}$	Δ	Δ % $U_{0(\text{термохим})}$
1	2	3	4	5
BeCl_2	654	687	—33	4,8
BeBr_2	640	661	—21	3,2
BeJ_2	637	637	—0	4,3
MgF_2	564	595	—31	5,2
MgCl_2	532	541	—9	1,7
CaF_2	490	513	—23	4,5
CaCl_2	457	478	—21	4,4
BaF_2	447	447	0	0
BaCl_2	403	418	—15	3,6

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{\text{MeX}_{2(r)}} - \Delta H_{\text{Me}^{++}(r)} - 2\Delta H_{\text{X}^-(r)} + \Delta H_s, \quad (6)$$

где ΔH — теплота образования при 298°K, ΔH_s — теплота сублимации соли при этой же температуре. ΔH иона фтора взята по (9), а остальные величины по (10), причем произведен пересчет теплоты сублимации к 298°K. По ΔH_{298} рассчитана энергия молекулы при 0°K $U_{0(\text{термохим})}$ при помощи формулы Кирхгофа. Теплоемкости взяты по (10), отсутствующие в (10) рассчитаны по квантовым формулам и приближенными методами.

Расчет выполнен для 9 молекул, по которым имеются надежные значения всех составляющих выражения (6). Величина абсолютной ошибки $-\Delta = U_0 - U_{0(\text{термохим})}$ колеблется от 33 ккал у BeCl_2 до 0 у BaF_2 или соответственно от 5% до 0. В среднем величина отклонения составляет 3,0%, что надо признать весьма удовлетворительным результатом*.

Во всех случаях, кроме двух (BeJ_2 и BaF_2 , $\Delta = 0$), Δ — отрицательная величина. Это указывает на систематическую ошибку, связанную, по-видимому, с определением расстояния $\text{Me} - \text{X}$ при высоких температурах. (Возможно, сказывается известная ковалентность связи.) При пересчете r на температуру абсолютного нуля расхождения с термохимическими дан-

* Погрешность в измерении r составляет 1%, что приводит к погрешности в 1,5% для величин U_0 . Погрешность в определении $U_{0(\text{термохим})}$ также составляет около 2%.

ными будет еще меньше. Как показывает расчет, все упрощения, сделанные при выводе формулы (5), крайне незначительно сказываются на величине U_0 (изменения в обе стороны порядка 0,5—1%).

Если по (5) рассчитать U_0 для молекулы HgCl_2 , где ковалентность связи выражена намного яснее, чем в молекулах MeX_2 , Δ составит около —100 ккал/моль, или 16%.

Это подтверждает, что хорошие результаты расчета для молекул MeX_2 не являются случайностью и анализ свойств этих молекул возможен с ионных позиций.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступило
11 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. В. Некрасов, Курс общей химии, М., 1948. ² А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, М., 1951. ³ E. Cartmell, G. Fowles, Valency and Molecular Structure, London, 1956. ⁴ A. Büchler, W. Klemperger, J. Chem. Phys., 29, № 1, 121 (1958). ⁵ C. I. F. Böttcher, Theory of Electric Polarisation, Houston, 1952. ⁶ П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Кристаллография, 2, 475 (1958). ⁷ К. С. Краснов, В. Т. Антошкин, Журн. неорг. хим., 3, № 7, 1490 (1958). ⁸ H. Landolt-R. Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 1, T. 1, 1950. ⁹ А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский, ЖОХ, 26, № 4, 941 (1956). ¹⁰ F. D. Rossini, D. D. Wagman et al., Selected Values of Chemical Thermodynamics, Properties, Washington, 1952.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. САНДУЛОВА и ХЕ ЮЙ-ЛЯН

ДИФфуЗИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ ТАНТАЛА В ГЕРМАНИИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 11 V 1959)

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования температурной зависимости коэффициента диффузии и растворимости тантала в германии от его удельного сопротивления.

Исследование диффузии производилось при помощи метода последовательного снятия тонких слоев с использованием радиоактивного изотопа ^{182}Ta . Для исследования применялись монокристаллы германия с удельным сопротивлением 60, 1 и 0,5 ом·см, а также поликристаллический германий с удельным сопротивлением 20 ом·см. Образцам германия придавалась форма прямоугольных брусков размерами $0,5 \times 0,4 \times 0,3$ см. Перед диффузией образцы германия подвергались шлифовке, полировке и травлению в кипящей 30% перекиси водорода. Во всех случаях наших опытов радиоактивный тантал наносился только на одну поверхность образца.

Диффузионный прогрев образцов производился в вакуумированных и отпаянных кварцевых ампулах в интервале температур $671 \div 899^\circ$, регулируемом с точностью $\pm 1^\circ$. Толщина снятого слоя определялась по методу взвешивания. Активность снятых слоев измерялась по γ -излучению. Для определения величины концентрации тантала в снятом слое интенсивность γ -излучения сравнивалась с интенсивностью эталонных образцов, предварительно приготовленных из радиоактивного тантала (1). Для расчета коэффициента диффузии использовалось диффузионное уравнение Фика в виде

$$C = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[-\frac{x^2}{4Dt} \right],$$

где C — концентрация, D — коэффициент диффузии, t — время диффузии, x — глубина проникновения диффундирующих атомов.

По полученным экспериментальным данным строились графики зависимости $\lg C$ от x^2 , как это показано на рис. 1. Затем вычислялись коэффициен-

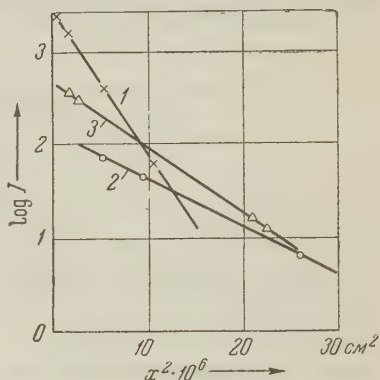


Рис. 1. Зависимость $\lg I$ от x^2 для диффузии тантала: 1 — в монокристалл германия с удельным сопротивлением 60 ом·см; 2 — в монокристалл германия с удельным сопротивлением 0,5 ом·см; 3 — в поликристалл германия с удельным сопротивлением 20 ом·см

ты диффузии для различных температур. В соответствии с значениями коэффициентов диффузии строились кривые зависимости $\lg D = f\left(\frac{1}{T}\right)$, т. е.

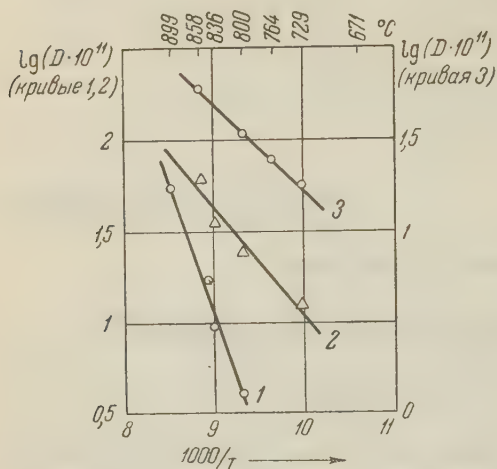


Рис. 2. Температурный ход коэффициента диффузии тантала: 1 — в монокристаллы германия с удельным сопротивлением 60 ом·см; 2 — в монокристаллы германия с удельным сопротивлением 0,5—1 ом·см; 3 — в поликристаллы германия с удельным сопротивлением 20 ом·см

кривые температурного хода коэффициента диффузии.

На рис. 2 приведены графики температурного хода коэффициента диффузии для монокристаллов (1 и 2) и поликристалла (3) германия. Как видно из рис. 2, графики температурного хода коэффициента диффузии в системе координат $\lg D$ и $1/T$ являются прямыми линиями, что подтверждает экспоненциальный характер формулы коэффициентов диффузии. Из графиков рис. 2 определены энергия разрыхления Q и предэкспоненциальный множитель формулы коэффициента диффузии D_0 . Из полученных данных следует, что коэффициенты диффузии тантала в монокристаллы и поликристаллы германия могут быть выражены следующими уравнениями

$$D_{\text{м60}} = 623,16 \exp \left[-\frac{64904}{RT} \right];$$

$$D_{\text{м0,5-1}} = 8,49 \cdot 10^{-5} \exp \left[-\frac{21948}{RT} \right];$$

$$D_{\text{п20}} = 2,97 \cdot 10^{-6} \exp \left[-\frac{19382}{RT} \right].$$

Первое уравнение относится к монокристаллу германия с удельным сопротивлением 60 ом·см, второе — к монокристаллу с удельным сопротивлением 0,5—1 ом·см и третье — к поликристаллу с удельным сопротивлением 20 ом·см.

Из кривых температурного хода коэффициента диффузии (рис. 2) видно, что скорость диффузии T_a зависит от чистоты монокристаллов германия, причем для высокоомных образцов (т. е. для образцов более высокой степени чистоты) энергия разрыхления значительно больше (почти в три раза), чем для низкоомных образцов. Из приведенных уравнений следует, что параметры диффузии в поликристаллический германий и монокристаллы малой чистоты одного и того же порядка близки между собой по абсолютной величине, хотя степень чистоты поликристаллов значительно выше, чем у сравниваемых монокристаллов.

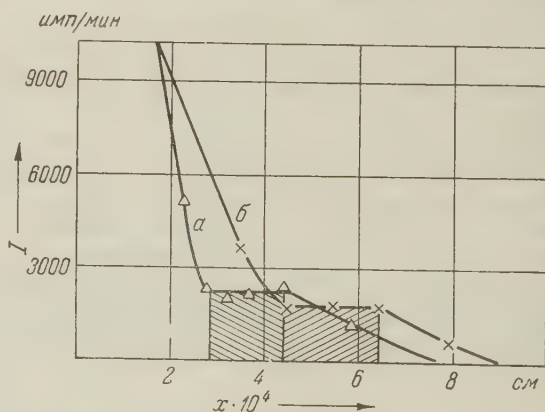


Рис. 3. Зависимость I от x для растворимости тантала в германии: а — n -типа; б — p -типа

В опытах по определению растворимости, как и в опытах по определению скорости диффузии, образец германия покрывался радиоактивным танталом только с одной стороны с той лишь разницей, что начальная интенсивность его была более значительной, чем в опытах по определению скорости диффузии. Диффузионный отжиг длился от 20 до 60 час. После отжига с образца последовательно путем шлифовки снимались слои и определялась активность снятого слоя. На некотором расстоянии от поверхности образца слои германия имеют, одинаковую активность, как это видно на рис. 3. На этом рисунке приведены типичные для образцов германия p - и n -типа, у которых диффузионный отжиг проводился в одинаковых условиях. Горизонтальные участки на кривых $I = f(x)$ соответствуют максимальной растворимости тантала в германии при температуре диффузионного отжига.

Растворимость тантала в германии изменялась при различных температурах диффузионного отжига; на основании полученных экспериментальных данных построена диаграмма растворимости тантала в германии при различных температурах (рис. 4). Максимум растворимости тантала в германии как n -типа, так и p -типа соответствует одной и той же температуре $880 \pm 3^\circ$. Растворимости n - и p -типов германия несколько отличаются, причем для n -типа величина растворимости больше во всем исследованном температурном интервале.

Описанный метод определения растворимости имеет по сравнению с другими некоторые преимущества. Так, не требуется нанесения радиоактивного изотопа со всех сторон образца и последующего разрезания его на части, что весьма затруднительно при малых размерах испытываемых образцов.

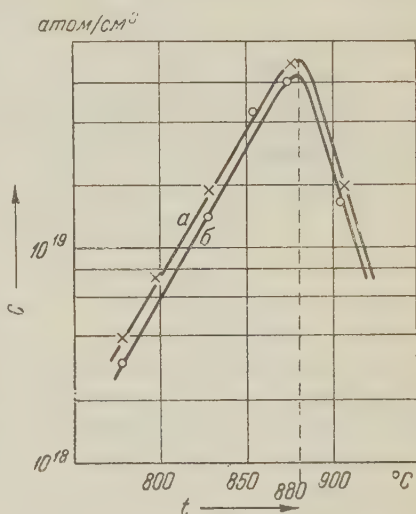


Рис. 4. Температурная зависимость растворимости тантала в германии: а — n -типа; б — p -типа

Т а б л и ц а 1

Элемент	D при 800° , см²/сек	E , кал/моль	Элемент	D при 800° , см²/сек	E , кал/моль
$Ta_{p_{20}}^*$	$3,38 \cdot 10^{-10}$	19382	P^{**}	$6,5 \cdot 10^{-12}$	57000
$Ta_{M_{0,5-1}}^*$	$2,43 \cdot 10^{-10}$	21948	As^{**}	$4,0 \cdot 10^{-11}$	57000
$Ta_{M_{60}}^*$	$4,05 \cdot 10^{-11}$	64904	Sb^{**}	$2,0 \cdot 10^{-11}$	57000

* Наши измерения

** Данные (2-5).

В табл. 1 приведены сравнительные данные для коэффициентов диффузии и энергии разрыхления элементов V группы периодической таблицы И. Менделеева при диффузии их в германий.

Как следует из данных табл. 1, коэффициенты диффузии $Ta_{M_{0,5-1}}$ и $Ta_{M_{60}}$ по величине отличаются на порядок, а энергия разрыхления $Ta_{M_{60}}$ в три раза больше, чем для $Ta_{M_{0,5-1}}$. Можно отметить, что значения коэффициента диффузии и энергии разрыхления для $Ta_{M_{60}}$ по своей величине близки к величинам аналогичных параметров других элементов пятой группы P, As, Sb.

Если согласиться с тем, что элементы V группы P, As и Sb диффундируют в германий по узлам кристаллической решетки (^{2,5,6}), то можно предположить наличие такого же механизма диффузии и для тантала учитывая близость его диффузионных параметров с другими элементами этой группы.

Львовский политехнический
институт

Поступило
5 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Сандулова, А. И. Андриевский, Радиотехника и электроника **1**, 12, 1492 (1956). ² W. C. Dunlap, Phys. Rev., **99**, 6, 1531 (1954). ³ C. S. Fuller, Phys. Rev., **86**, 1, 136 (1952). ⁴ J. S. Saly, C. Dunlap, Phys. Rev., **90**, 4 630 (1953). ⁵ Б. И. Болтакс, ЖТФ, **26**, 2, 457 (1956). ⁶ W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, N. Y., 1952.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Л. СТАРОБИНЕЦ и В. Ф. ТИКАВЫЙ

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ КАУЧУКОПОДОБНЫХ
ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ, НАБУХШИХ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ
ТИПА РАСТВОРИТЕЛЬ — НЕРАСТВОРИТЕЛЬ**

(Представлено академиком В. Н. Каргиным 4 V 1959)

В сравнении с достигнутыми в последние годы заметными успехами в изучении диэлектрических свойств высокополимеров и сополимеров (1), изучение диэлектрических свойств набухших полимеров является явно отставшим участком. Имеются лишь отрывочные сведения о диэлектрической проницаемости высокополимеров, набухших в индивидуальных низкомолекулярных веществах (2), но отсутствуют такие данные для полимеров, набухших в бинарных и в более сложных смесях низкомолекулярных компонентов. Между тем, изучение диэлектрической проницаемости (д. п.) и диэлектрической поляризации таких систем позволяет получить новые сведения о структуре набухших полимеров, о механизме сорбции низкомолекулярных компонентов высокополимерами, об изменении электроизоляционных свойств высокополимеров в смешанных средах.

В настоящей работе обсуждаются полученные нами экспериментальные данные о диэлектрической проницаемости и диэлектрической поляризации сетчатого каучукоподобного высокополимера, набухшего в бинарных смесях типа растворитель — нерастворитель при концентрациях, охватывающих весь диапазон изменения составов бинарных систем. В качестве растворителей были использованы бензол и четыреххлористый углерод, а в качестве нерастворителей — низшие алифатические спирты. Полимер представлял собой вулканизат бутадиенстирольного сополимера, содержащий в в. ч. стирола и следующие ингредиенты на 100 в. ч. сополимера: серы — 1 в. ч., руберакса — 5 в. ч., каптакса — 1,25 в. ч., стеариновой кислоты — 1,5 в. ч., дифенилгуанидина — 0,5 в. ч. и окиси цинка — 5 в. ч. Измерения д. п. набухших образцов производились методом биений на частоте 568 кГц в тщательно герметизированном конденсаторе типа конденсатора Нернста при температуре 25°. Одновременно с помощью разработанной в нашей лаборатории методики (3) были измерены парциальные изоэнтальпии сорбции обоих низкомолекулярных компонентов, а также их распределение между фазой полимера и фазой бинарного раствора.

На рис. 1 изображена кривая д. п. тройной системы полимер—бензол—этиловый спирт. Пунктирные линии соединяют составы набухших полимеров и бинарных растворов, находящихся с ними в равновесии. Этот рисунок типичен для изученных в настоящей работе систем. С увеличением молекулярного веса спирта заштрихованная площадь, изображающая фазу набухшего полимера, увеличивается. Связь между изотермой д. п. и изотермой парциальной сорбции нерастворителя отчетливо видна из рис. 2, на котором значения д. п. и парциальной сорбции спирта изображены в зависимости от мольной доли спирта в равновесном бинарном растворе для системы полимер — четыреххлористый углерод — этиловый спирт. На этом

же рисунке изображена кривая равновесия между полимером и бинарным раствором (т. е. кривая мольная доля спирта в фазе полимера — мольная доля спирта в равновесном растворе).

Во всех изученных системах изотерма д. п. и изотерма парциальной сорбции нерастворителя проходят через максимум, причем обе изотермы симбатны, т. е. в первом приближении д. п. набухшего полимера определяется концентрацией нерастворителя в полимере и его значением д. п. Однако, как видно из рис. 2, изотермы д. п. и парциальной сорбции спирта не могут быть совмещены, т. е. д. п. тройной системы зависит также, хотя и в меньшей степени, от свойств растворителя.

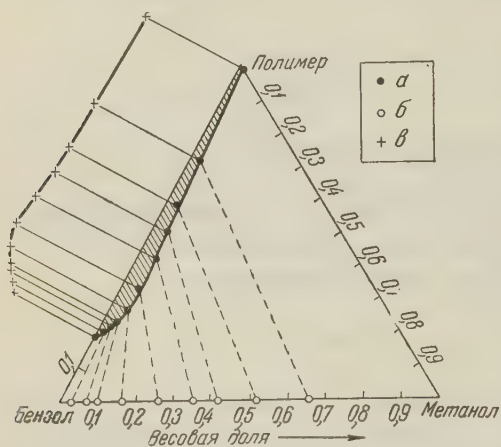


Рис. 1. Система высокополимер — бензол — метиловый спирт: *a* — состав набухшего полимера, *б* — состав равновесного бинарного раствора, *в* — д. п. набухшего полимера

результат согласуется с природой изученных в настоящей работе систем. В самом деле, в согласии с современной статистической термодинамикой растворов высокополимеров можно принять⁽⁵⁾, что в присутствии растворителя (т. е. вещества, энергия кохезии которого близка к энергии кохезии полимера) кинетической единицей макромолекулы является отрезок цепи, равный по величине молекуле растворителя. Далее, в работах одного из нас было экспериментально установлено⁽⁶⁾, что каучукоподобные высокополимеры сорбируют спирты не в виде молекулярных групп, а в виде одиночных молекул. Следовательно, тройная система каучукоподобный высокополимер — растворитель — нерастворитель по своим свойствам эквивалентна бинарной системе, представляющей собой раствор мономерных молекул спирта в гипотетическом растворителе, энергия кохезии которого такова же как у каучука, а молекулярный вес равен молекулярному весу отрезка цепи полимера. Легко видеть, что такая система должна описываться теорией диэлектрической поляризации Онзагера⁽⁷⁾. Действительно, эта теория рассматривает такие полярные жидкости, в которых отсутствует диэлектрическая неоднородность вблизи рассматриваемой молекулы, что эквивалентно допущению о существовании мономолекулярной полярной жидкости. Диэлектрическая поляризация набухших полимеров рассчитывалась с помощью уравнения Онзагера — Кирквуда, которое применительно к бинарным растворам полярных молекул в неполярном растворителе принимает вид⁽⁴⁾

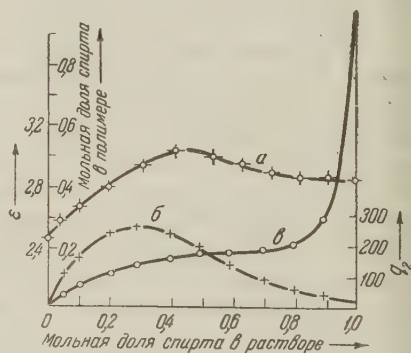


Рис. 2. Система высокополимер — четыреххлористый углерод — этиловый спирт: *a* — д. п. набухшего полимера (ϵ), *б* — изотерма парциальной сорбции спирта в миллиграммах на грамм каучука (q_2), *в* — кривая распределения низкомолекулярных компонентов между полимером и раствором

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} V = \frac{(\epsilon_1 - 1)(2\epsilon_1 + 1)}{9\epsilon_1} X_1 V_1 + \frac{(\epsilon_2 - 1)(2\epsilon_2 + 1)}{9\epsilon_2} X_2 V_2 = \\ = X_1 P_1 + X_2 P_2, \quad (1)$$

где X — мольная доля, V — молекулярный объем и индексы 1 и 2 относятся к гипотетическому растворителю и нерастворителю соответственно; P_1 — молярная поляризация гипотетического растворителя, т. е. полимера, максимально набухшего в растворителе, и P_2 — поляризация мономолекулярного спирта, д. п. которого вычислялась помощью уравнения Онзагера (7). Молекулярный объем системы рассчитывался по формуле:

$$V = \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{d}, \quad (2)$$

которой M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов и d — плотность набухших полимеров, измеренная методом гидростатического взвешивания в равновесных бинарных растворах. Применимость уравнения (1) к изученным в настоящей работе системам может быть показана следующим образом. Так как концентрация спирта в фазе полимера невелика, уравнение (1) после замены мольной доли нерастворителя его концентрацией, выраженной в грамм-молях на литр, принимает вид:

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = \frac{(\epsilon_1 - 1)(2\epsilon_1 + 1)}{9\epsilon_1} + KC. \quad (3)$$

K определяется соотношением:

$$K = \left[\frac{(\epsilon_2 - 1)(2\epsilon_2 + 1)}{9\epsilon_2} - \frac{(\epsilon_1 - 1)(2\epsilon_1 + 1)}{9\epsilon_1} \right] \frac{V_2}{1000}. \quad (4)$$

В уравнении (4) V_2 — молекулярный объем нерастворителя.

Рис. 3, на котором экспериментальные значения удельной поляризации сопоставлены с рассчитанными для системы полимер — бензол — *n*-бутиловый спирт, иллюстрирует применимость теории поляризации Онзагера — Кирквуда к изученным в настоящей работе системам.

Представляется интересным выяснить, находятся ли мономерные молекулы нерастворителя в фазе полимера в состоянии беспорядочной ориентации или же они проявляют некоторую упорядоченность, которая выражается в предпочтительной локализации этих молекул около полярных групп (двойных связей) полимера. Ответ на этот вопрос дает исследование поляризации полярного компонента P_2 , вычисленной с помощью уравнения (1). Согласно Кирквуду:

$$P_2 = P_{эл} + P_{ат} + \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2 g}{3kT}, \quad (5)$$

где $P_{эл}$ и $P_{ат}$ — электронная и атомная поляризации соответственно, μ — дипольный момент и g — корреляционный параметр Кирквуда, зависящий от числа соседей рассматриваемой молекулы и их относительной конфигурации. Поляризация спиртов, рассчитанная из данных для полимеров, находящихся в равновесии с бинарными растворами, состава левее критического (т. е. состава, до которого смесь растворитель — нерастворитель является еще растворителем полимера), лежит в пределах 120—130 см³. Критическому составу соответствует максимум на изотерме парциальной сорбции нерастворителя (8). Дипольный момент спирта, рассчитанный при

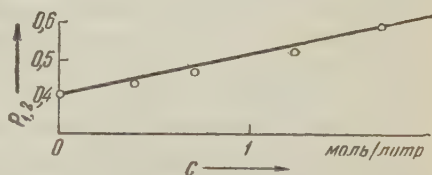


Рис. 3. Система высокополимер — бензол — *n*-бутиловый спирт. Удельная поляризация $P_{1,2}$ в зависимости от объемной концентрации спирта. Прямая линия рассчитана, точки получены экспериментально.

допущении о беспорядочной ориентации молекул спирта в полимере ($g=1$), слишком велик. При допущении, что $g=2$, дипольный момент спиртов принимает нормальное значение — 1,7 дебая. Так как корреляционный параметр определяется из уравнения

$$g = 1 + Z \cos \gamma, \quad (6)$$

где Z — число ближайших соседей рассматриваемой молекулы и $\cos \gamma$ — средний косинус угла, образованного направлением дипольного момента молекулы и направлениями моментов ее ближайших соседей, то g , равное 2, соответствует образованию димеров с параллельной ориентацией диполей. По-видимому, упорядоченность спирта в фазе полимера следует представить в виде образования «димеров» между молекулами спирта и двойными связями полимера. При этом диполи молекул спирта и двойных связей ориентируются параллельно, а углеводородные цепочки молекул спиртов «растворены» среди отрезков цепей полимера. К аналогичным выводам один из нас пришел путем применения метода моделирования ⁽⁹⁾ к изучению сорбции высокополимерами.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
2 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. П. Михайлов, Усп. хим., **24**, 875 (1955). ² H. Veith, Koll. Zs., **152**, 36 (1957). ³ Г. Л. Старобинец, В. С. Комаров, ДАН, **86**, 771 (1952). ⁴ G. Oster, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2036 (1946). ⁵ Д. Джи, Сборн. Химия больших молекул, ИЛ, 1948, стр. 152. ⁶ Г. Л. Старобинец, Диссертация, Минск, 1955; Уч. зап. БГУ им. В. И. Ленина, в. 42, сер. хим., 151 (1958). ⁷ L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1486 (1936). ⁸ Г. Л. Старобинец, В. С. Комаров, ЖФХ, **30**, 1771 (1956). ⁹ Г. Л. Старобинец, ЖФХ, **30**, 2029 (1956).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ и К. В. ЗОТОВА

**ВОЗНИКНОВЕНИЕ ТИКСОТРОПНОЙ СТРУКТУРЫ В РАСТВОРЕ
АЭРОЗОЛЯ ОТ С САХАРОЗОЙ И В ОБРАЗОВАННЫХ ИЗ НЕГО
ДВУХСТОРОННИХ ПЛЕНКАХ И ВЛИЯНИЕ ЭТОЙ
СТРУКТУРЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕН**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 22 IV 1959)

Исследование свойств двухсторонних * пленок, образованных из растворов мылообразных веществ, представляет интерес как для изучения их структуры, так и для выяснения вопроса устойчивости пен. Многими авторами высокая устойчивость пленок и пен связывается только с повышением механическими свойствами адсорбционных слоев. Однако по этому вопросу могут быть высказаны и другие мнения. В ряде работ проводились исследования механических свойств поверхностных слоев в растворах ⁽¹⁾, гораздо более показательными следует считать исследования таких свойств в пленках. Работы в этом направлении уже привели к новым результатам. Было показано различие свойств и строения адсорбционных слоев в пленке и в поверхности раствора для мыл и сапонинов ⁽²⁾.

Исследования механических свойств пленок позволяют выяснить структуру пленки по ее толщине, разделить эффективную роль адсорбционных слоев и внутренней части пленки, структура которых в растворах полудисперсных веществ может иметь совершенно различное происхождение и оказывать независимое влияние на устойчивость пленки. Для исследований вязкости и упругости пленок и поверхностных слоев в растворах нами была применена методика с горизонтальными концентрическими кольцами, описанная ранее ⁽²⁾. Было найдено, что поверхностные слои в растворах торговых образцов аэрозолей (эфир сульфоянтарной кислоты) обладают сравнительно низкой поверхностной вязкостью, причем вязкость адсорбционных слоев в пленке оказывается более низкой, чем в поверхности раствора. Последнее выражено особенно отчетливо в 1—5% растворах аэрозоля ОТ (диоктиловый эфир). Абсолютное значение вязкости пленки аэрозоля ОТ, вычисленное из расчета на полную ее толщину для растворов в 1—5%, колеблется около $0,5-0,9 \times 10^{-4}$ пов. пуаза, что близко к вязкости пленок олеата натрия ⁽²⁾. Пленки аэрозоля достаточно устойчивы в горизонтальных кольцах (особенно при высоких *C* раствора).

Известно, что добавки глицерина и сахарозы повышают устойчивость пленок и пузырей, замедляя стекание жидкости. В связи с этим представлялось интересным исследовать механические свойства пленок, образованных из растворов с добавками стабилизаторов пены. В качестве примера нами был изучен раствор аэрозоля ОТ с добавкой сахарозы (0,45 моль/л аэрозоля ОТ, 1,4 моль/л сахарозы), приготовленный по рецептуре Кухнера ⁽³⁾, изучавшего влияние добавок таких веществ на устойчивость пленок и пузырей. Вязкость рассчитывалась по формуле: $\eta_s = K \cdot P_s$, где $K = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right)$; *a* — наружный радиус внут-

* Далее, для краткости, под словом пленка подразумевается двухсторонняя пленка.

ренного кольца, b — внутренний радиус внешнего кольца, $a = 2,755$ см, $b = 3,00$ см, диаметр проволоки $0,15$ см, P_s — момент затухания, вычисляемый как

$$P_s = 2M \left(\frac{\lambda_s}{T_s} - \frac{\lambda_0}{T_0} \right),$$

где λ_s — логарифмический декремент затухания в поверхностном слое или в пленке, T_s — соответствующий период колебания, λ_0 и T_0 — декремент затухания и период колебания системы в воздухе. (В данном случае $\lambda_0 = 0,0185$, $T_0 = 36,66$ сек.) Вязкость пленки η_s^f можно приближенно рассматривать как сумму вязкостей $\eta_s^f = 2\eta_s^{fs} + \eta_s^{fh}$, где η_s^{fs} — вязкость адсорбционного слоя пленки, η_s^{fh} — вязкость внутренней части пленки, заключенной между адсорбционными слоями (2).

Исследования показали, что свойства пленок в сильной степени зависят от старения раствора. Из табл. 1 видно, что пленки из свежеприготовленного раствора обладают малой η_s^f , как и пленки из раствора аэрозоля ОТ без сахарозы. Это означает, что простое добавление сахарозы практически не изменяет свойств поверхностного слоя раствора аэрозоля ОТ и объемной вязкости внутренней части пленки. Пленки, полученные из раствора на разных стадиях его старения, обладают вязкостью η_s^f уже в 100—300 раз более высокой, причем в них появляется и упругость сдвига, выражающаяся в понижении T , позволяющего вычислить

Т а б л и ц а 1

Т а б л и ц а 2

Время старения раствора, сутки	λ	T_s , сек.	$\eta_s^f \cdot 10^4$, пов. пуаз.	$E_s^f \cdot 10^4$, дин/см
Св. приготов.	0,027	37,76	0,72	
34	0,575	32,75	58,3	13,0
87	1,550	31,80	164,0	17,0
101	1,675	27,0	209,0	42,0

№ пленки	λ	T_s , сек.	$\eta_s^f \cdot 10^4$, пов. пуаз.	$E_s^f \cdot 10^4$, дин/см
1	1,550	31,80	164,0	17,0
2	0,141	35,80	11,7	2,7
3	0,075	36,31	7,1	1,3
6	0,053	36,08	3,3	1,7

П р и м е ч а н и е. Старение раствора 87 суток

эффективное значение модуля сдвига E_s^f по формуле $E_s^f = K\Delta C$, где K — константа прибора, ΔC — момент упругих сил пленки $\Delta C = 4\pi^2 M (T_s^{-2} - T_0^{-2})$.

Итак, при образовании пленки из постаревшего раствора в нее переходят какие-то компоненты, сильно повышающие ее вязкость. Исходя из прежних данных об образовании в некоторых пленках высоковязких адсорбционных слоев, можно было предположить, что в процессе старения возникают новые поверхностно-активные компоненты, образующие вязкие адсорбционные слои, т. е. повышающие η_s^{fs} и обуславливающие общую повышенную вязкость пленки η_s^f . Однако последующие опыты показали, что повышение η_s^f связано с иной причиной.

Во-первых, поверхностное натяжение свежего и постаревшего растворов, измеренное нами методом уравнивания пластины (4), остается постоянным, равным 25,5 дин/см. Во-вторых, при повторном образовании нескольких пленок из постаревшего раствора η_s^f и E_s^f систематически снижаются от пленки к пленке и приближаются к значениям для пленок из свежего раствора (табл. 2). Это связано с тем, что при каждом образовании новой пленки происходит дополнительное перемешивание раствора и разрушение объемной тиксотропной структуры в растворе, возникающей при старении. Последнее подтверждается прямыми измерениями вязкости раствора в капиллярном вискозиметре Уббелодде при разных давлениях (при старении раствора 87 суток). Из данных табл. 3 следует, что объемная вязкость снижается от 0,0720 пуаз при $P = 105$ мм водяного столба до 0,0661 пуаз при $P = 690$ мм водяного столба. При повторном измерении

при $P = 109$ мм η_v оказывалась пониженной, что указывает на разрушение структуры. Последующий отдых раствора приводит снова к повышению вязкости. Аналогичное явление можно наблюдать и в пленке, образованной из постаревшего раствора. В табл. 4

показано, что для двух времен старения раствора повторное возбуждение колебаний в одной и той же пленке приводит к систематическому понижению η_s^f и E_s^f почти до значений, соответствующих пленке, образованной из нестаревшего раствора. При отдыхе пленки вязкость вновь растет, но восстановление структуры в пленке идет медленнее, чем в объеме раствора. Весьма сильное разрушение и сравнительно медленное восстановление структуры в пленке не наблюдалось ранее в адсорбционных слоях с самопроизвольно адсорбирующимися частицами, обладающими достаточной двумерной подвижностью. Поэтому такую структуру трудно было приписать двум монослоям, ограничивающим пленку. Описанное выше разрушение коллоидной структуры в объеме раствора также не должно было бы отразиться на структуре адсорбционных слоев, образующихся, как правило, из частиц молекулярного размера. Поэтому мы заключили, что обнаруженная в данном случае структура в пленке и связанные с ней поверхностная вязкость и упругость обусловлены частицами объемной коллоидной структуры, попадающими в пленку из объема раствора, в процессе образования пленки. Такие частицы, очевидно, располагаются в средней части пленки между адсорбционными слоями, образуя объемную переплетающуюся структуру пленки и повышая ее η_s^{fh} . Сами же адсорбционные слои, характеризующиеся

Таблица 3

Повышение P		Понижение P	
P , мм вод. ст.	η_v , пуаз	P , мм вод. ст.	η_v , пуаз
105	0,0720	614	0,0662
206	0,0704	516	0,0677
300	0,0690	396	0,0680
410	0,0684	306	0,0677
512	0,0671	213	0,0690
616	0,0675	109	0,0699
690	0,0661	После отдыха в течение 90 мин.	
		110	0,0719

Таблица 4

№ п/п	Пленка № 1				Пленка № 2				Пленка № 3				
	Старение раствора 34 суток				Старение раствора 87 суток				Старение раствора 101 сутки				
	λ	T_s , сек.	$\eta_s^f \cdot 10^4$, пов. пуаз.	$E_s^f \cdot 10^4$, дин/см	λ	T_s , сек.	$\eta_s^f \cdot 10^4$, пов. пуаз	$E_s^f \cdot 10^4$, дин/см	T_s^* , суток	λ	T_s , сек.	$\eta_s^f \cdot 10^{-4}$, пов. пуаз.	$E_s^f \cdot 10^4$, дин/см
1	0,575	32,75	58,3	13	1,550	30,80	169,0	21		1,675	27,0	209,0	42,0
2	0,444	32,37	45,0	14	1,380	29,50	157,0	28	P*	0,063	37,29	4,1	
3	0,367	33,00	36,2	12	1,350	30,33	152,0	22	14	0,335	32,55	33,5	13,6
4	0,233	34,60	21,2	6,4	1,250	30,00	140,8	25	23	0,328	32,65	32,6	13,2
5	0,175	35,58	15,2	3,7	1,060	28,65	124,0	32	33	0,324	32,58	34,2	13,6
8	0,154	36,36	14,4	1,3					39	0,312	32,44	33,0	13,9
**	0,058	36,86	3,3		0,060	36,26	3,4	1,2					

* Закручивание кольца на 360° , приводящее к разрушению структуры пленки.

** Время восстановления структуры, в пленке после разрушения.

величиной η_s^{fs} , остаются маловязкими, такими же как в пленках из свежего раствора или же из раствора аэрозоля ОТ без сахарозы. Следовательно, можно предположить, что адсорбционные слои в постаревшей пленке с неразрушенной или с разрушенной структурой образованы в основном теми же самыми частицами аэрозоля, которые адсорбируются и в пленке раствора без сахарозы. Отсюда вытекает и то, что высокая вязкость постаревшей пленки, в данном случае, не является следствием возникновения диффузной структуры, распространяющейся от «гелеобразного» адсорбционного слоя в глубь пленки или толщу поверхностного слоя в растворе, которую было принято в общем виде приписывать поверхностным слоям (в данном случае адсорбционный слой вообще не является гелеобразным). Возможно,

конечно, что полярные группы адсорбционного слоя взаимодействуют каким-то образом с коллоидными частицами, попадающими из объема раствора в среднюю часть пленки, однако первопричиной и местом возникновения таких частиц является не адсорбционный слой, а объемный раствор.

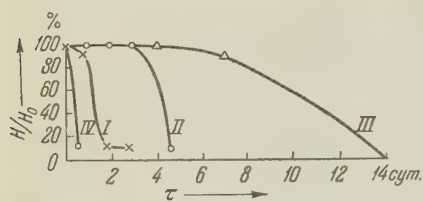


Рис. 1. Кривые устойчивости пены, при разных временах старения раствора: I—3, II—19, III—49, IV—49 суток старения, но раствор сильно взболтан

Механическое разрушение структуры в пленке не приводит к непосредственному разрушению (разрыву) самой пленки. Из этого, однако, не следует, что образование объемной структуры во внутренней части пленки не оказывает положительного влияния на устойчивость пленок и пены. Измерения высоты столба пены, полученной при стандартном (не слишком сильном) взбалтывании раствора на разных стадиях старения показали, что старение раствора приводит к повышению устойчивости пены. Это видно

из кривых зависимости высоты столба пены от времени (рис. 1). Следовательно, устойчивость пены нарастает параллельно с образованием коллоидной структуры (повышение η_s^f и E_s^f) в пленках пены. Кроме того, если постаревший раствор, в котором возникла структура, очень сильно взболтать и этим разрушить объемную структуру в растворе, т. е. структуру, переходящую в пленки пены, то устойчивость столба пены будет много меньшей (1 сутки вместо 14 суток). Первоначальная же высота столба практически не изменяется. Это однозначно показывает, что наличие объемной структуры в пленке сильно повышает устойчивость пены в целом. Процесс стабилизации в этом случае заключается, вероятно, в резком замедлении стекания жидкости и утоньшения пленки. Это подтверждается тем, что пленки, образованные из постаревшего раствора в горизонтальных кольцах, оказываются почти бесцветными, т. е. толстыми, порядка 1μ . Такое состояние их сохраняется длительно без изменения, т. е. утоньшение, идущее очень быстро в пленках из свежих растворов (быстро окрашиваются интерференционно) или из одного аэрозоля ОТ, практически отсутствует. Если же такую пленку подвергнуть сильной и быстрой деформации, закрутив внутреннее кольцо, например, на 360° , то в результате разрушения структуры пленки происходит быстрое стекание жидкости и утоньшение пленки, вследствие чего появляется интерференционное окрашивание. Из этих опытов следует, что объемная структура в толще пленки, образуя каркас, препятствует стеканию жидкости и утоньшению пленки. Замедление стекания может быть следствием как более медленного течения жидкости в тонких капиллярах структуры, так и следствием обратного капиллярного всасывания жидкости в капилляры, обнажающиеся по мере стекания жидкости. Можно предположить и прямое положительное влияние механического упрочнения пленки на ее устойчивость.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
23 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Plateau, Ann. phys., **141**, 44 (1870); R. E. Wilson, E. D. Ries, Coll. Symp. Monogr., **1**, 145 (1923); Н. М. Лубман, ЖФХ, **1**, 721 (1930); П. А. Ребиндер, А. А. Трапезников, ЖФХ, **12**, 573 (1938); ДАН, **18**, 421 (1938); А. А. Трапезников, ЖФХ, **14**, 821 (1940); A. G. Brown, W. Thuman, W. C. McBain, J. Coll. Sci., **8**, 491 (1953); J. T. Davies, Second International Congress of Surface Activity, **1**, London, 1957, p. 220. ² А. А. Трапезников, Сборн. Вязк. жидкостей и колл. растворов, **1**, 67, 87, 1941; Колл. журн., **19**, 252 (1957); Second International Congress of Surface Activity, **1**, London, 1957, p. 242; К. В. Зотова, А. А. Трапезников, ДАН, **117**, 833 (1957). ³ A. L. Kuhnsner, J. Chem. education, **25**, 3, 210 (1948). ⁴ А. А. Трапезников, ЖФХ, **19**, 228 (1945).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ШУШУНОВ и Ю. А. ШЛЯПНИКОВ

**КИНЕТИКА КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АРАЛКИЛЬНЫХ
ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 14 V 1959)

Насколько нам известно, в литературе отсутствуют работы, посвященные систематическому исследованию кинетики кислотного разложения аралкильных гидроперекисей. Можно указать только на работы, в которых было изучено кислотное разложение гидроперекиси кумола в смеси уксусной кислоты с водой (^{1, 2}), в смеси этилового спирта с водой (³), в ледяной уксусной кислоте (⁴). Механизм такого разложения аралкильных гидроперекисей рассмотрен в работах (^{1, 5, 6}).

Было установлено сначала для гидроперекисей кумола, дифенилметана и тетралина (⁷), а потом для некоторых других аралкильных гидроперекисей (^{5, 6, 8}), что их нагревание с сильными кислотами (HClO_4 , H_2SO_4) сопровождается образованием соответствующих фенолов и кетонов или альдегидов.

Наша работа посвящена исследованию кинетики кислотного разложения аралкильных гидроперекисей. Установленные в ней кинетические закономерности оказались общими для разложения всех исследованных нами аралкильных гидроперекисей.

Исследуемая реакция в отсутствие осложняющих процессов протекает по первому порядку относительно как гидроперекиси (ГП), так и кислоты (НА).

$$-\frac{d[\text{ГП}]}{dt} = k[\text{НА}][\text{ГП}]. \quad (1)$$

Первый порядок разложения гидроперекиси по кислоте сохраняется в значительной области изменения ее концентрации независимо от природы аралкильной гидроперекиси, а также от природы использованных растворителей (диоксан, ледяная уксусная кислота и их смеси с водой). Мы установили также, что по ходу этой реакции концентрация кислоты в реакционной смеси не изменяется. Следовательно, кислота здесь играет роль катализатора.

Первый порядок реакции по гидроперекиси при невысоких ее начальных концентрациях (0,01—0,05 моль/л), как правило, сохраняется до значительной глубины превращения (до разложения гидроперекиси на 70—90%). С изменением начальной концентрации гидроперекиси значение константы скорости реакции (k) не изменяется. В качестве примера приводим значения k для разложения гидроперекиси кумола при 50° в диоксане, катализированного серной кислотой:

Начальная концентрация гидроперекиси, моль/л	0,02	0,02	0,05	0,10	0,20
$k \cdot 10^2$ л/моль·сек	2,48	2,38	2,35	2,45	2,35

Продукты кислотного разложения аралкильных гидроперекисей по-разному влияют на скорость реакции. Характер этого влияния зависит также от природы растворителя. Так, добавки ацетона оказывают сильное ускоряющее влияние на кислотное разложение гидроперекиси кумола в ледяной уксусной кислоте, но они несколько замедляют эту реакцию

в диоксане. Добавки фенола, наоборот, несколько ускоряют эту реакцию в диоксане, но не оказывают заметного эффекта на ее скорость в ледяной уксусной кислоте.

Особенно сильное влияние на скорость кислотного разложения аралкильных гидроперекисей оказывают добавки воды и уксусного ангидрида.

Добавки воды к диоксану и к ледяной уксусной кислоте, использованным в качестве растворителя, оказывают на реакцию сильное тормозящее действие. В табл. 1 сведены результаты опытов, проведенных нами при

Таблица 1

Гидроперекись углеводорода	$C_{H_2O} \cdot 10^3$ моль/л					
	0,00*	0,32	1,76	3,52	5,62	11,80
	$k \cdot 10^3$ л/моль·сек.					
Кумол	9,8	8,8	6,1	—	3,2	1,7
л-Трет-бутил-кумола	39,0	36,1	26,1	—	14,0	7,0
1,1-Дифенилэтана	29,4	25,6	—	11,0	—	4,1
Дифенилметана	4,4	—	—	2,9	—	1,3

* Получено экстраполяцией

Добавки уксусного ангидрида оказывают весьма сильное ускоряющее влияние на кислотное разложение аралкильных гидроперекисей. Это явление мы изучили на примере разложения гидроперекиси кумола под влиянием серной кислоты в диоксане. На рис. 1 показаны результаты некоторых опытов из этой серии. Рис. 1, 1 относится к опытам, проведенным без добавок уксусного ангидрида; рис. 1, 2 — к опытам, в которых уксусный ангидрид был добавлен к одному из исходных растворов — к раствору гидроперекиси, а раствор серной кислоты содержал небольшое количество воды. В начале реакции влияние ангидрида почти не сказывается (1 и 2 почти параллельны), а затем наблюдается ускорение. Рис. 1, 3 показывает как протекает реакция, если ангидрид добавить как в раствор гидроперекиси, так и в раствор кислоты до их смешения. Здесь ангидрид с самого начала оказывает сильное ускоряющее действие. Рис. 1, 4 относится к опыту, проведенному при тех же условиях, что и в случае кинетической кривой 3, но в котором через 3 мин. после смешения растворов в реакционную смесь было добавлено небольшое количество (до концентрации 0,02 моль/л) воды и одновременно эквивалентное количество уксусного ангидрида. Как видно из рисунка, внесение воды вызвало резкое понижение скорости кислотного разложения гидроперекиси. Добавки ацетона (до 0,1 моль/л) при тех же условиях проведения опытов и в присутствии уксусного ангидрида (0,1 моль/л) заметно понижали скорость разложения гидроперекиси.

Таким образом, самоускорение реакции в присутствии уксусного ангидрида объясняется удалением воды, не только присутствовавшей в исходных растворах, но и образующейся в ходе реакции.

Уксусная кислота, внесенная заранее в реакционную смесь (до 0,1 моль/л), в противоположность уксусному ангидриду, не оказывала

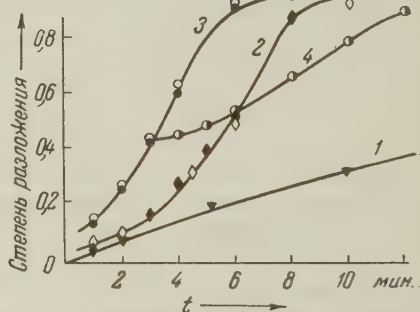


Рис. 1. Кислотное разложение гидроперекиси кумола при 50°. Начальная концентрация гидроперекиси 0,02 моль/л; катализатора — 0,03 моль/л и уксусного ангидрида: — 0,1 моль/л. t — время реакции

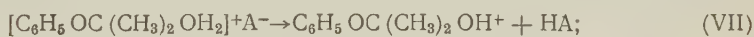
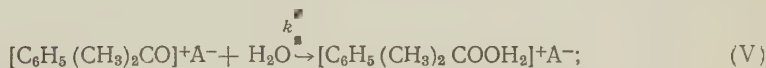
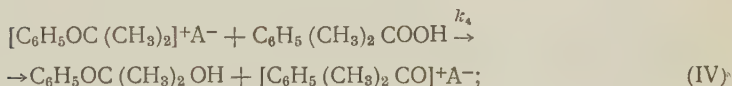
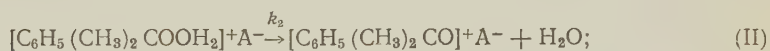
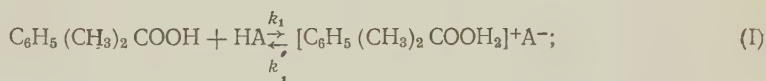
акого влияния на скорость реакции. Добавки α, α -дифенил- β -пикрил-разила в реакционную смесь также не вызывали изменения скорости кции, а концентрация этой добавки по ходу реакции не понижалась. является убедительным подтвержде-
нием предположения о нерадикаль-
механизме кислотного разложе-
аралкильных гидроперекисей.

Скорость этой реакции изменялась
температурой в соответствии с за-
ном Аррениуса. Вычисленные из
температурной зависимости k значе-
кажущейся энергии активации
а также значения логарифма
экспоненциального множителя
(k_0), приведены в табл. 2.

Установленные нами эксперимен-
тные закономерности в кинетике
реакции можно объяснить, если при-
ять следующую схему механизма
полного разложения аралкильных
гидроперекисей (например гидропе-
иси кумола), отдельные положения которой были постулированы
ее в работах (1, 5, 6).

Т а б л и ц а 2

Гидроперекись	K, k_2 л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	$\frac{2}{k_1 k_3}$ л·моль ⁻¹	E, ккал	lg k_0
Кумола	9,8	36	20,7	12,5
<i>n</i> -Трет.-бутил- кумола	39,0	30	19,6	12,6
<i>n</i> -Оксикумола	500	100	18	12,3
Втор.-бутилбензо- ла	10	55	21,0	12,7
Циклогексилбензо- ла	5	26	18,2	9,0
Дифенилметана	4,4	20	22,8	13,6
1,4-дифенилэтана	29,4	45	18,0	11,0
Дигидроперекись <i>n</i> -диизопропил- бензола	48	20	19,5	12,3



Реакции I, VII и VIII могут включать несколько элементарных стадий. В результате реакции I образуется вещество, построенное по типу оксо-вой соли. Продуктом реакции II является перэфир сильной кислоты. Согласно (9, 10) аналогичные перэфиры даже сравнительно слабой бензой-ной кислоты построены по типу ионной пары или легко в нее переходят, а диссоциация их на свободные ионы не происходит (11, 12). Внутри положительного иона пары происходит перегруппировка (реакция III), приводящая к образованию ионной пары другого типа (с карбониевым ионом). Данные ряда работ (1, 11, 13) показывают, что этот процесс про-текает очень легко. По реакции IV карбониевый катион ионной пары, взаимодействуя с молекулой гидроперекиси, образует полукеталь и ион-ную пару, как и по реакции II.

Таким образом стадии III и IV можно рассматривать как развитие цеп-ной реакции с активными центрами в виде ионов, а весь процесс — как ион-но-цепную реакцию. Реакции I и II являются стадиями зарождения, а V и VI — обрыва цепей.

Воспользовавшись методом стационарных состояний, мы получили следующее выражение для скорости падения концентрации гидроперекиси

$$-\frac{d[\text{ГП}]}{dt} = \frac{K_1 k_2 [\text{HA}] [\text{ГП}]}{1 + \frac{k_2'}{k_3} [\text{H}_2\text{O}] - \frac{k_4 [\text{ГП}]}{k_4 [\text{ГП}] + k_5 [\text{H}_2\text{O}]}} \quad (2)$$

где K_1 — константа равновесия реакции I, а k_2' , k_2 , ... — константы скорости соответствующих реакций. При $k_4 [\text{ГП}] \ll k_5 [\text{H}_2\text{O}]$ третьим членом в знаменателе можно пренебречь и тогда будем иметь

$$-\frac{d[\text{ГП}]}{dt} = \frac{K_1 k_2 [\text{HA}] [\text{ГП}]}{1 + \frac{k_2'}{k_3} [\text{H}_2\text{O}]} = k [\text{HA}] [\text{ГП}]. \quad (3)$$

В табл. 2 сведены значения $K_1 k_2$ и k_2'/k_3 , рассчитанные по уравнению (3) для реакции разложения различных гидроперекисей в диоксане при 40° и в присутствии серной кислоты как катализатора.

По табл. 2 можно проследить связь между структурой гидроперекиси и скоростью ее разложения.

Наличие ионного цепного механизма подтверждают опыты по разложению гидроперекиси кумола в среде уксусного ангидрида, где вся вода, образующаяся на стадии II, будет удаляться, реагируя с ангидридом. Опыт показывает, что в этом случае скорость реакции в 10^4 раз выше, чем в диоксане, и реакция доходит до конца, даже если концентрация кислоты в 300 раз меньше, чем гидроперекиси. Этого нельзя объяснить, если не постулировать стадию IV, т. е. цепной процесс.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
12 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. H. Seubold, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3790 (1953).
- ² O. Wichterle, P. Cefelin. Collect., **22**, 1083 (1933). ³ A. W. de Ruyster van Steveninck, J. Chem. Soc., **1958**, 2066. ⁴ В. А. Шушуннов, Ю. А. Шляпников, Тр. по хим. и хим. технол., Горький, 1958, стр. 50. ⁵ M. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **15**, 748 (1950); **16**, 128 (1951).
- ⁶ M. S. Kharasch, J. G. Burt, J. Org. Chem., **16**, 150 (1951). ⁷ H. Hock, S. Lang, Ber., **77**, 257 (1944). ⁸ П. Г. Сергеев, А. М. Сладков, ЖОХ, **27**, 538, 540 (1957). ⁹ K. Criegee, R. Kaspar, Ann., **560**, 127 (1948). ¹⁰ P. D. Bartlett, B. T. Story, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4954 (1958). ¹¹ P. D. Bartlett, J. L. Kice, J. Am. Chem. Soc., **75**, 559 (1953). ¹² D. B. Denney, D. G. Denney, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4806 (1957). ¹³ H. Hock, H. Kropf, Ber., **88**, 1544 (1955).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. Л. БЕГЛЯРЯН и Н. Х. АБРИКОСОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Bi_2Se_3 — Bi_2S_3

(Представлено академиком И. П. Бардиным 8 IV 1959)

Халькогениды висмута давно привлекали внимание исследователей, так как они являются полупроводниками, обладающими высокими значениями термоэлектрических и фотоэлектрических свойств.

Наиболее подробно сульфид, селенид и теллурид висмута исследовал П. Коноров ⁽¹⁾. По его данным сульфид висмута обладает малой электропроводностью вследствие малой подвижности носителей тока, которая выражается единицами $\text{см}^2 \cdot \text{вольт}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$; ширина запрещенной зоны Bi_2S_3 равна 1,0 эв. Известно, что с переходом к соединениям с более тяжелыми атомами увеличивается электропроводность и уменьшается ширина запрещенной зоны ⁽²⁾. Действительно, подвижность носителей тока селенида висмута равна $300 \text{ см}^2 \cdot \text{вольт}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, поэтому соответственно увеличивается и электропроводность. Ширина запрещенной зоны селенида висмута равна 0,12 эв. В работе ⁽³⁾ ширина запрещенной зоны определена оптическим методом и равна 1,3 эв для Bi_2S_3 и 0,35 эв для Bi_2Se_3 .

Сульфид и селенид висмута имеют различную кристаллическую структуру. Сульфид висмута кристаллизуется в орторомбической решетке (структурный тип $D5_8$). Параметры решетки следующие: $a = 11,13 \text{ \AA}$, $b = 11,27 \text{ \AA}$, $c = 3,97 \text{ \AA}$ ⁽⁴⁾.

Селенид висмута имеет ромбоэдрическую структуру типа тетрадимита ZnS со следующими параметрами: $a = 9,8 \text{ \AA}$, $\alpha = 24^\circ 4'$ ⁽⁵⁾.

Тройная система Bi_2Se_3 — Bi_2S_3 до настоящего времени не была исследована. Представляет интерес исследование этой системы с целью определения ее фазового состава, характера взаимодействия фаз и изменения физических свойств сплавов в зависимости от состава.

Исходными веществами для приготовления сплавов служили: висмут, содержащий 99,98% Bi; селен реактивный, содержащий менее 0,0001% Cu, Si, менее 0,001% Al и менее 0,01% Mg; сера, очищенная двукратной перегонкой в вакууме, содержащая менее 0,0001% Al и Fe, менее 0,001% Mg и менее 0,01% As. Образцы готовились сплавлением висмута, селена и серы в нужном соотношении в эквакуированных кварцевых ампулах.

Для достижения равновесного состояния сплавы отжигались в атмосфере аргона при температуре 600°C в течение трех месяцев.

Фазовый состав системы определялся исследованием микроструктуры сплавов до и после отжига. Результаты микроструктурного анализа показали, что в системе Bi_2Se_3 — Bi_2S_3 существуют две области твердых растворов на основе соединений Bi_2Se_3 и Bi_2S_3 . Граница твердого раствора на осевой линии соединения Bi_2Se_3 лежит около 16 мол. % Bi_2S_3 ; в соединении Bi_2S_3 растворяется до 66,7 мол. % Bi_2Se_3 . Сплавы между этими областями твердых растворов были двухфазными, эвтектического типа.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный методом порошка на рентгеновском излучении, показал, что сплавы в области твердого раствора на основе соединения Bi_2Se_3 кристаллизуются в ромбоэдрической решетке, сплавы

же в области твердого раствора на основе соединения Bi_2S_3 — в орторомбической решетке.

Термический анализ проводился методом записи кривых нагревания равновесных сплавов и охлаждения на пирометре Н. С. Курнакова. Эталонном для дифференциальной термопары служил твердый раствор, содержащий

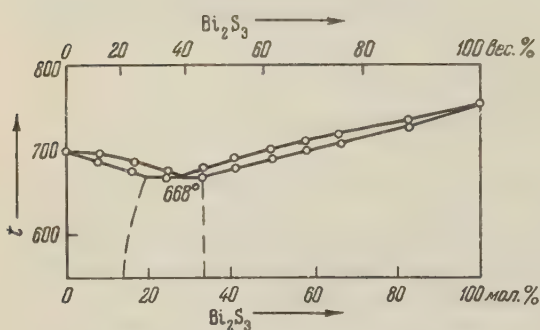


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Bi_2Se_3 — Bi_2S_3

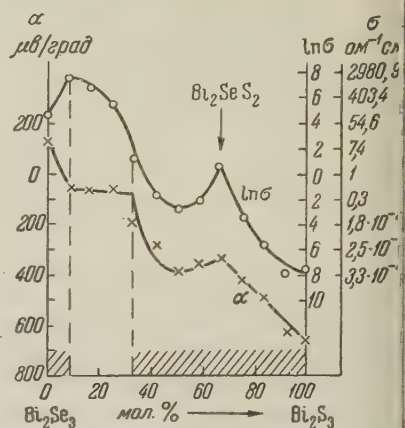


Рис. 2. Зависимость электрических свойств от состава

80% SnTe и 20% GeTe . Диаграмма состояния системы Bi_2Se_3 — Bi_2S_3 приведена на рис. 1. Как видно из рисунка, твердые растворы на основе соединений Bi_2Se_3 и Bi_2S_3 образуют между собой эвтектику при концентрации 28 мол. % Bi_2S_3 . Плавится эвтектика при температуре 668° .

По своим электрическим свойствам сплавы в области твердого раствора на основе соединения Bi_2S_3 резко отличаются от сплавов в области твердого

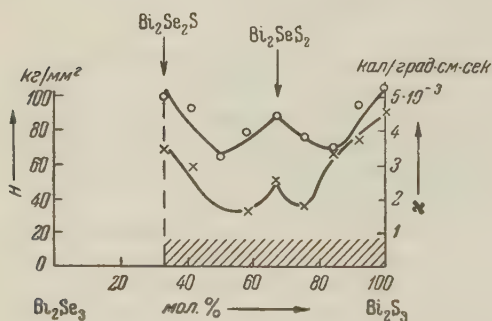


Рис. 3. Теплопроводность и микротвердость сплавов в области твердого раствора на основе сульфида висмута

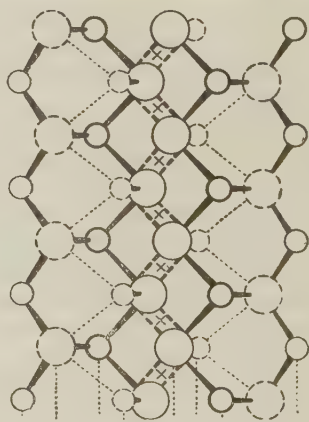


Рис. 4. Кристаллическая структура сульфида висмута. Маленькие кружочки — атомы серы, большие — атомы висмута

раствора на основе соединения Bi_2Se_3 . Электропроводность сплавов, лежащих в области твердого раствора на основе сульфида висмута, измеряется десятками $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, тогда как электропроводность сплавов, лежащих в области твердого раствора на основе селенида висмута, измеряется десятками и больше $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

На рис. 2 представлен график зависимости натурального логарифма электропроводности от состава. Соответствующие значения электропроводности нанесены рядом. На том же рисунке приведена кривая зависимости

термоэлектродвижущей силы от состава сплавов. На этих кривых наблюдаются сингулярные точки при составе 66,7 мол. % Bi_2S_3 , отвечающем соединению Bi_2SeS_2 . Сплав этот имеет максимальное, по сравнению с близлежащими сплавами, значение электропроводности, что объясняется увеличением подвижности носителей тока вследствие упорядоченности решетки сплава, отвечающего составу Bi_2SeS_2 . Термоэлектродвижущая сила соответственно имеет по абсолютной величине минимум при приближении к составу Bi_2SeS_2 .

Измерены теплопроводность и микротвердость сплавов, лежащих в области твердого раствора на основе сульфида висмута. Кривые зависимости теплопроводности и микротвердости от состава приведены на рис. 3. На этих кривых наблюдаются максимумы теплопроводности и микротвердости для сплава, отвечающего составу Bi_2SeS_2 . Максимум теплопроводности можно объяснить уменьшением рассеяния фононов на решетке вследствие более упорядоченной структуры соединений Bi_2SeS_2 . Ход кривой микротвердости такой же, как и теплопроводности, и обратный характеру изменения твердости в металлических системах. На аналогичный характер изменения микротвердости и теплопроводности неметаллических сплавов указывали В. П. Жузе и Т. А. Конторова ⁽⁶⁾.

Граница твердого раствора на основе соединения Bi_2S_3 , отвечающая составу 33,3 мол. % Bi_2S_3 , и характер изменения свойств, а именно: уменьшение электропроводности, теплопроводности и микротвердости сплавов с увеличением концентрации сульфида висмута дают возможность предположить существование упорядоченной структуры также в сплаве, отвечающем составу Bi_2SeS_2 .

Образование соединений $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{S}$ и Bi_2SeS_2 в области твердого раствора на основе сульфида висмута понятно из рассмотрения кристаллической структуры Bi_2S_3 ⁽⁴⁾, представленной на рис. 4; атомы висмута и серы расположены по вертикальным плоскостям: две плоскости висмута и три плоскости серы. При увеличении концентрации Bi_2Se_2 в сульфиде висмута атомы серы постепенно замещаются атомами селена, и при содержании 33,3 мол. % Bi_2Se_2 , отвечающем составу соединения Bi_2SeS_2 , одна из плоскостей полностью заполняется атомами селена. Затем начинают замещаться атомами селена атомы серы другой плоскости, полное заполнение которой достигается при содержании 66,7 мол. % Bi_2Se_2 , отвечающем составу соединения $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{S}$. Дальнейшее увеличение содержания Bi_2Se_2 приводит к появлению второй фазы, твердого раствора со структурой типа тетрадимита.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
7 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Коноров, Исследование электрических свойств сульфида, селенида и теллурида висмута, Диссертация, Л., 1954; ЖТФ, 26, 5, 1126 (1956); ЖТФ, 26, 7, 1394 (1956).
² Полупроводники в науке и технике, 11, Изд. АН СССР, 1958, стр. 230. ³ J. B. Lask, E. M. Conwell et al., J. Phys. Chem. Solids, 2, 3, 240 (1957). ⁴ W. Hofmann, Zs. Kristallogr., 86, 3/4, 225 (1933). ⁵ K. Schubert, H. Fricke, Zs. Metallkunde, 44, 10, 457 (1953). ⁶ В. П. Жузе, Т. А. Конторова, ЖТФ, 28, 7, 1727 (1958).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

О. П. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН и В. И. БАБУШКИН

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ
ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ
ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ГИДРОСИЛИКАТОВ
КАЛЬЦИЯ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 15 IV 1959)

Для изучения¹ химических процессов, происходящих в системах $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-C}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{S} - \text{H}_2\text{O}$, наравне с кинетическими, химическими, рентгеноструктурными и другими методами исследования важно рассмотреть термодинамическую вероятность образования тех или иных соединений. Выполнение таких термодинамических расчетов до последнего времени тормозилось отсутствием исходных термодинамических данных для гидросиликатов кальция.

Непосредственное определение теплот образования и других термических констант гидросиликатов известными термохимическими методами сопряжено с большими трудностями синтеза их в виде однородных монокристаллов в связи с мелкокристаллическим строением получаемых гелей (¹⁻⁴). Решение этой задачи косвенным путем практически стало возможно после того, как Н. В. Белов и Х. С. Мамедов опубликовали свои оригинальные работы по расшифровке структур некоторых гидросиликатов кальция (⁵). В настоящей работе на основе этих данных синтезированы недостающие термодинамические характеристики.

В основу расчета были положены структурные особенности и характер межатомных связей гидросиликатов. Всего было рассмотрено девять минералов: гиллебрандит, афвиллит, фошагит, ксонотлит, риверсайдит, тоберморит, пломбиерит, гиrolит и окенит, являющихся большей частью представителями гидратированных волластонитов.

Неизвестные теплоты образования гидросиликатов были рассчитаны по средним энергиям связей (⁶) $\text{Si} - \text{O}$, $\text{Ca} - \text{O}$, $\text{Ca} - \text{O} - \text{H}$, $\text{O} - \text{H}$ с учетом пая кристаллизационной воды для тех соединений, в которых ее наличие не вызывало сомнений. Согласно данным (⁶), основным мотивом строения волластонита, ксонотлита, окенита и других родственных им гидросиликатов кальция являются бесконечные и параллельные друг другу колонки из Ca -полиэдров, к которым приспосабливаются цепочки из Si -тетраэдров. Учитывая этот факт и положив в основу надежные исходные данные для β -волластонита и портландита (¹⁰), мы оценили средние энергии связей $\text{Ca} - \text{O}$ (139,22 ккал/связь), $\text{Si} - \text{O}$ (102,93 ккал/связь), $\text{Ca} - \text{O} - \text{H}$ (252,16 ккал/связь) и оценили надбавку на кристаллизационную воду (72,5 ккал/моль), причем значение последней для гидросиликатов с числом молекул более 8 бралось дифференцированно с уменьшением для каждой последующей молекулы на 1,5 ккал/моль. Для афвиллита, у которого по данным Мегоу (⁷) OH -ионы входят в Si -тетраэдры по одному на каждый, расчет ΔH_{298} велся с учетом энергии связи $\text{O} - \text{H}$, оцененной в

10,57 ккал/связь. Исходные данные для расчета стандартных энтропий гидросиликатов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Энтропийные слагаемые	Значение энтропий, в кал/моль·град
ΔCa^{2+}	9,3 ⁽¹⁴⁾
ΔOH^- (связанный с Ca^{2+})	4,5 ⁽¹⁴⁾
ΔOH^- (связанный с Si^{2+})	2,6 ⁽¹⁴⁾
ΔSi (приходящаяся на связь Si с O)	2,5 (рассч.)
ΔSi (приходящаяся на связь Si с O, который в свою очередь связан с Ca)	3,9 (рассч.)
$\Delta\text{H}_2\text{O}$	9,4 ⁽¹⁴⁾

Значения свободной энергии гидросиликатов в стандартных условиях рассчитывались по формуле: $\Delta Z = \Delta H - T \Delta S$, а уравнения $c_p = f(T)$ — по зависимостям теплоемкости от энтропий ⁽⁹⁾. Остальные необходимые данные для $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3S , SiO_2 (β -кварц) и H_2O взяты из литературы ^(10, 11). Результаты расчетов сведены в табл. 2, на основе которой рассмотрены реакции образования указанных в табл. 2 гидросиликатов при гидратации $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3S и взаимодействии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с SiO_2 (для соотношений CaO к SiO_2 2 : 1; 3 : 2; 4 : 3; 1 : 1; 2 : 3; 1 : 2) в нормальных гидротермальных условиях. Всего рассмотрено 81 реакция.

Реакции рассматривались в интервале температур от 25 до 100°, при которых давление паров воды не превышает 16 атм. Так как заметное влияние давления на ход химических реакций начинает сказываться с величин порядка сотен атмосфер и выше ⁽¹²⁾, мы при расчете $\Delta Z = f(T)$ принимали $P = \text{const}$, что значительно упростило все расчеты. Для определения $\Delta Z = f(T)$ был использован метод, применявшийся нами ранее для исследования твердофазовых реакций в силикатных системах ^(13, 14).

На основе использованных данных выведены уравнения $\Delta Z = f(T)$ для всех исследованных реакций и сделан термодинамический анализ вероятности их осуществления в нормальных и гидротермальных условиях.

В системе $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ все рассмотренные реакции оказались термодинамически возможными, а полученные продукты в рассмотренном интервале температур — устойчивыми. Как видно из рис. 1, термодинамически наиболее вероятными в этой системе являются: для состава 1 — гиллебрандит, для 3 : 2 и 4 : 3 — фошагит, для 1 : 1 и 5 : 6 — томермориты (до 70° — 14 Å, а выше — 11 Å), для 2 : 3 и 1 : 2 — гиrolит*.

В системе $\text{C}_3\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ все рассмотренные реакции** термодинамически возможны во всем интервале температур (рис. 2 А). Наиболее предпочтительным с термодинамической точки зрения является образование гиллебрандита.

В системе $\beta\text{-C}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2 Б) при нормальной температуре (25°) принципиально возможны реакции №№ 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 и невозможны

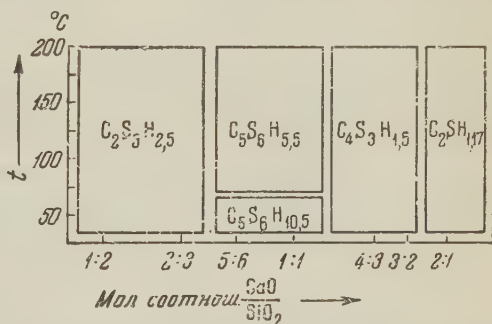


Рис. 1. Температурные условия образования термодинамически наиболее вероятных соединений в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

* Для расчета реакции образования ксонотлита были использованы значения, полученные путем пересчета экспериментальных данных ⁽²⁸⁾.

** Номер реакции соответствует номеру соединения в табл. 2.

Таблица 2

№№ п.п.	Гидросиликаты кальция	Кристаллохимическая формула	Стехиометрическая формула	ΔH_{298} ккал/моль	$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2}$		
					ΔZ_{298}	a_0	$a_1 \cdot 10^3$ $a_2 \cdot 10^{-8}$
1	Гиллебрандит	$\text{Ca}_{12}[\text{Si}_6\text{O}_{17}] (\text{OH})_4 \cdot 12\text{Ca} (\text{OH})_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$	-624,80	-580,55	30,23	0
2	Афвиллит	$\text{Ca}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} [\text{Si}_9\text{O}_{18}]_2$	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-1118,45	-1028,25	81,54	-14,67
3	Фошгит	$\text{Ca}_8[\text{Si}_6\text{O}_{17}] (\text{OH})_6$	$4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	-1402,85	-1310,85	87,95	-13,48
4	Ксонотлит	$\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}] (\text{OH})_2$	$6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-2334,41	-2196,61	97,24	0
5	Тоберморит 9 Å (ривер-сайт)	$2 \{ \text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] (\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \}$	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-2300,90	-2140,9	148,55	-20,82
6	Тоберморит 11 Å	$\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] (\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	-2482,45	-2287,35	140,6	0
7	Тоберморит 14 Å (плом-биерит)	$\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}] (\text{OH})_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$	-2837,15	-2573,20	132,2	0
8	Гиролит	$\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	-1138,81	-1048,62	79,47	-17,55
9	Окениит	$3[\text{Ca}_8(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-725,64	-661,71	44,81	-10,35

№№ 5 и 9. До 75° наиболее предпочтительно образование гиллебрандита, а от 75 до 150° — афвиллита. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с фактическими данными (2). Тепловой эффект реакции гидратации C_3S по данным различных авторов (16-18) в среднем 25,5 ккал/моль, а по нашим 24,5 ккал/моль, для $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 6,90 ккал/моль, а по нашим 6,4 ккал/моль. Разница находится в пределах ошибок.

Большее значение ΔZ_{298} реакций гидратации C_3S (-18,7 ккал/моль) по сравнению с ΔZ_{298} реакцией гидратации $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (-1,72 ккал/моль) находится в полном соответствии с известным фактом большей скорости процесса гидратации первого по сравнению со вторым (15, 22).

Результаты расчетов хорошо объясняют известный факт наличия тоберморитов в известково-песчаных изделиях (2, 19). По данным (20, 21) растворимость обычного кремнезема при температуре 180° составляет 2,83 мг-моля/л. Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (21) при этой же температуре составляет 2,6 мг-моля/л. Их отношение (2,6:2,83) находится в пределах 1:1 и 5:6, что согласно рис. 2 В отвечает наиболее вероятному соединению — тобермориту. В случае использования активных разновидностей кремнезема (опоки, диатомиты, трепела и т. д.) согласно данным (20, 21) при температуре 180°C SiO_2 в растворе будет находиться 12 мг-моля/л, что соответствует отношению 2,6:12, т. е. очень близко к 1:5. Проведенные нами подсчеты показывают, что в этом случае термодинамически наиболее предпочтителен ги-ролит.

Окончательные выводы на основании полученных данных можно будет сделать, когда станут известны основные свойства отдельных гидросиликатов кальция: их водостойкость, способность к усадке, прочностные характеристики и т. д.

В литературе (19) имеются отдельные указания на основную роль тоберморитов в обеспечении прочности силикатных изделий. Хотя прямых доказательств этому не приводится, важно выяснить температурные условия, благоприятствующие их синтезу. Полученные нами данные позволяют про-

вести подобный анализ. В случае аморфного кремнезема, например, наиболее благоприятными температурами для синтеза тоберморитов будут температуры в пределах $120-130^\circ$, так как согласно данным по растворимости $(\text{OH})_2$ и аморфного SiO_2 (²⁰, ²¹) при этих температурах соотношение между O и SiO_2 будет находиться в пределах от 1 : 1 до 5 : 6, что соответствует наиболее вероятному образованию тоберморитов (рис. 2 В).

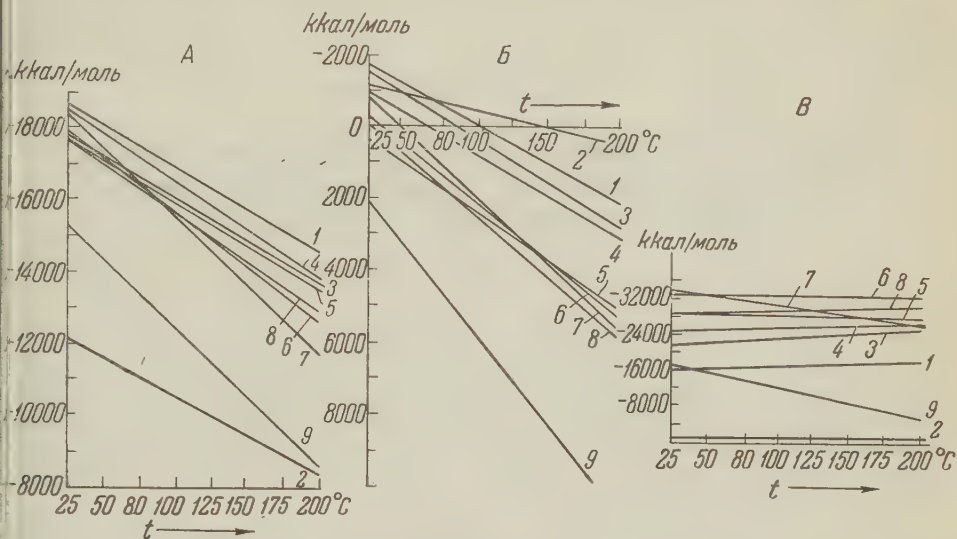


рис. 2. Изменение свободной энергии с температурой для реакций: А — в системе $\text{C}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$, Б — в системе $\beta\text{-C}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$, В — в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (для $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 5 : 6$)

С другой стороны снижение температуры гидротермальной обработки до $10-130^\circ$ приведет к заметному уменьшению константы скорости реакции сокращению выхода конечного продукта. Поэтому к практическому решению этих вопросов следует подходить с большой осторожностью, учитывая и термодинамические и кинетические факторы.

Поступило
14 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Торопов, Х. С. Никогосян, А. И. Бойкова, Тр. 5 совещ. эксп. и техн. мин. и петр., Изд. АН СССР, 1958. ² J. D. Bernal, Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London, 1952. ³ E. Thilo, H. Funk, M. Wichmann, Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin. Kl. Math. Allg. Naturwiss., 4, 1 (1950; Aufl. 1951). ⁴ G. L. Kalousek, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 40, 7 (1957). ⁵ Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН, 104, № 4 (1955); 107, № 3 (1956); 1, № 4; № 5 (1958); 123, № 1; № 4 (1958). ⁶ Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, 1956. ⁷ Н. D. Megaw, Acta Crystallogr., 5, № 4 (1952). ⁸ В. М. Латипер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в растворах, ИЛ, 1954. ⁹ Н. А. Ландия, Информ. письмо, Груз. политехнич. инст., № 1 (1957). ¹⁰ F. D. Rossini, D. Wagman et al., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, 1952. ¹¹ М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, М., 1954. ¹² М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, Изд. АН СССР, 1953. ¹³ О. П. Мchedlov-Petrosyan, Физико-химические основы керамики, Сборн. статей, М., 1956, стр. 499. ¹⁴ О. P. Mtschedlov-Petrosian, W. J. Babushkin, Silikattechnik, 9, № 5 (1958). ¹⁵ Н. А. Торопов, Химия цементов, М., 1956. ¹⁶ Н. Kühn, Zement-Chemie, B. III, 209 (1952). ¹⁷ В. А. Кинд, С. Д. Окококов, С. Л. Вольфсон, Цемент, № 7 (1937). ¹⁸ G. J. Verbeck, C. W. Foster, Proc. Am. Soc. Test. Mater., 50, 1235 (1950). ¹⁹ Т. М. Беркович, Д. М. Хейер и др., ДАН, 120, № 2; № 4 (1958). ²⁰ G. C. Kennedy, Economic Geology, 54, 29 (1950). ²¹ Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович, Строительные материалы, № 12 (1958). ²² R. H. Bogue, The Chemistry of Portland Cement, N. Y., 1955. E. S. Newman, J. Res. Nat. Bur. Standards, 57, № 1 (1956).

В. И. АВЕРЬЯНОВ

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО СТРАТИГРАФИИ ЭЙФЕЛЬСКИХ
ОТЛОЖЕНИЙ ТАТАРИИ И СМЕЖНЫХ ТЕРРИТОРИЙ
НА ОСНОВАНИИ ИЗУЧЕНИЯ ФАУНЫ ОСТРАКОД

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 24 IV 1959)

В основании эйфельских отложений на территории Татарии, север Куйбышевской обл. и западе Башкирии, обычно на бавлинских, такатинских отложениях или породах кристаллического фундамента, залегает базальная гравийно-песчаная пачка (горизонт Дv). Возраст этой пачки из-за отсутствия фаунистических данных точно не установлен. Горизонт Дv, видимо, может охватывать интервал эйфельского и, когда последний отсутствует, живетского ярусов.

Фаунистически доказанные эйфельские отложения в пределах исследуемой территории начинаются так называемым нижним известняком, возраст которого определялся как бийский (¹, ³, ⁵).

Лишь недавно И. Е. Постниковой и др. (⁴) была доказана разновозрастность «нижнего известняка» на Шкаповской площади в Западной Башкирии. Здесь нижняя часть карбонатной толщи, мощностью 6,4—13,6 м, считается ею по возрасту кальцеоловой на основании определения А. И. Ляшенко фауны брахиопод *Conchidiella* cf. *pseudobaschkirica* Tschern., *Emanuella* sp. и др. Из остракод здесь определены *Microcheilinella* aff. *affinis* Pol., *M. larionovae* Pol., *M. notabilis* Pol., *Bairdiocypris cordiformis* Rozhd., *Bairdia holoschurmensis* Pol. Эти формы, по заключению Л. Н. Егоровой, не позволяют выделять нижнюю часть карбонатной толщи в самостоятельную единицу, сопоставимую с кальцеоловыми слоями.

Ю. М. Матвеевым и Л. Ф. Солонцовым (Казанский филиал АН СССР) на основании общегеологических данных и частично по фауне были выделены кальцеоловые слои в сс. Боровке, Якушкино и в г. Серноводске.

Изучение фауны остракод девонских отложений севера Куйбышевской обл. и запада Башкирии показывает, что кальцеоловые отложения имеют на этой территории значительное развитие и характеризуются специфическим комплексом остракод.

Так, в скважине № 3 Чубовской площади, в известняках, серых, мелкозернистых, глинистых (интервал 2786—2790 м) обнаружен следующий комплекс фауны: *Bairdia* aff. *scaphula* Rozhd., *B. stictica* Krömm., *B. gerassimovi* Rozhd., *Bairdia* sp. n., *Lucasella* aff. *diocornis* Rozhd., *Samarella polenovae* Rozhd., *Microcheilinella affinis* Pol., *Carbonita grandis* Pol., *Bairdiocypris biesenbachi* Krömm. и др.

Этот комплекс напоминает описанный А. Рождественской (⁶) из кальцеоловых слоев западного склона Южного Урала. Здесь вместе с бийскими формами встречаются кальцеоловые и вязовские.

Очевидно, кальцеоловый возраст имеют известняки нижней части разреза девонских отложений по скважине № 3 Якушкино, где в нижней части интервала 2261—2267,5 м вскрыт известняк мелкозернистый, глинистый, темно-серый с *Microcheilinella affinis* Pol., *M. larionovae* Pol.,

I. notabilis Pol., *Eurychilina mirabilis* Pol., *Cavellina clara* Pol., *C. indistincta* Pol., *Baschkirina memorabilis* Rozhd., *Healdianella pusilla* Pol., *Bairdia navicula* Mart., *B. aff. gerassimovi* Rozhd., *B. aff. seideradensis* Krömm., *B. aff. lepidocentri* Krömm., *B. holoschurmensis* Pol., *B. orebra* Rozhd., *B. mucronata* Rozhd., *Samarella polenovae* Rozhd., *Marginia lobanovensis* Pol., *Reversocypris pribili* Rozhd., *Altha reversa* Pol. и др.

Состав фауны остракод, как видно, весьма разнообразен. Здесь наряду типично бийскими и кальцеоловыми формами встречены общие, а также более древние, как-то: *Cavellina indistincta* Pol., *C. clara* Pol., *Healdianella costata* Pol., — которые Е. Н. Поленова и А. А. Рождественская (², ⁶) отмечали в вязовских отложениях западного склона Южного Урала.

Разновозрастным является «нижний известняк» и на Чекмагушевской площади в Западной Башкирии. Здесь в скважине № 105 он вскрыт в нижней части интервала 1962,9—1966,9 м и в начале интервала 1966,9—1969,9 м по всей литологической и фаунистической характеристике не является однородным.

Известняк в интервале 1966,9—1969,9 м, мощностью по керну 0,60 м — органогенно-обломочный, песчанистый, глинистый, брекчиевидный, серый прослоями темно-серого алевроитового аргиллита. Возраст его определяется как кальцеоловый, что доказывается находкой в нем Ф. Я. Курбановым *Calceola sandalina* var. *acuminata* Mans. и обнаружением нами следующего комплекса остракод: *Bairdia navicula* Mart., *Bairdia* sp., *Microcheilinella* aff. Pol., *M. magna* Rozhd., *Baschkirina* cf. *memorabilis* Rozhd., *Healdianella* cf. *testata* Pol., *Aparchites* sp., *Healdianella* sp. n., *Reversocypris* aff. *pribili* Rozhd., *Ortocypris* cf. *virgula* Rozhd.

Известняк в интервале 1962,9—1966,9 м — криноидный, глинистый, серый. Перекрывается он доломитом, глинистым, зернистым, участками органогенно-криноидным, темно-серым. Известняк содержит бедный комплекс остракод: *Microcheilinella* cf. *larionovae* Pol., *M. affinis* Pol., *Bairdia* aff. *rara* Pol., *Bairdia* sp. и, по определению Ф. Я. Курбанова, *Cypressocrinus rossicus* Antr. Эти формы являются общими для кальцеоловых и бийских слоев и допускают определение возраста вмещающих отложений бийским.

В Татарии и на непосредственно к ней прилегающих площадях соседних территорий «нижний известняк» по возрасту бийский. В Татарии бийский горизонт развит лишь на юго-востоке. Он представлен карбонатно-аргиллитовой пачкой, имеющей мощность 1—10 м. В прилегающих районах он констатирован на Чесноковской, Чубовской, Чекмагушской, Шкаповской и других площадях. Здесь он также сложен известняками, мергелями, зернистыми, глинистыми, и аргиллитами, темно-серыми с зеленоватым и коричневатым оттенком.

В качестве наиболее характерной фауны остракод для бийского горизонта можно привести следующую: *Microcheilinella affinis* Pol., *M. notabilis* Pol., *M. larionovae* Pol., *Bairdiocypris biesenbachi* Krömm., *B. gibbosa* Rozhd., *Knoxiella elegans* Rozhd., *Samarella polenovae* Rozhd., *Baschkirina memorabilis* Rozhd., *Marginia lobanovoensis* Pol., *Aparchites timasensis* Rozhd. и др.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что Эйфельская трансгрессия распространялась на платформу поступательно, постепенно захватывая все большие участки суши. «Нижний известняк» в более углубленных участках, тяготеющих к Предуральской и Прикаспийской депрессиям, начал отлагаться в кальцеоловое время и закончил в бийское. В более северные и западные районы, в частности в пределы Татарии, Эйфельская трансгрессия распространилась позднее, и «нижний известняк» в этих районах имеет бийский возраст.

Иной облик присущ Эйфельским отложениям у северо-западных границ Татарской АССР, вскрытым скважиной № 1 у д. Шурга в Марийской АССР. Они содержат фауну остракод, характерную для Эйфельских отложений центральных областей Русской платформы и, как отмечалось

С. С. Эллерном и В. М. Винокуровым⁽⁸⁾, могут сопоставляться с мосоловскими и морсовскими отложениями центральных районов.

На базальных песчаных образованиях, покрывающих элювий пород кристаллического фундамента, залегают известняки, серые, мелкозернистые, плотные, и аргиллиты, зеленовато-серые, слабо известковистые, общей мощностью около 10 м. С. С. Эллерн и В. М. Винокуров из этой части разреза приводят следующую фауну: *Lingula bicarinata* Kut., *Ilmenia ex gr. subumbona* Hall., *Schizodus cf. devonicus* Nal., *Aviculopecten* sp., *Aparchites cf. agnes* L. Eg., *Menerella crassa* L. Eg., *Cavellina cf. explicata* L. Eg., *Voronina sculpta* L. Eg.

Нами здесь дополнительно определены *Marginia radiata* L. Eg., *Cavellina explicata* L. Eg., *Gravia* sp., *Bairdia* sp. и др.

На основании всей приведенной фауны эти отложения уверенно сопоставляются с морсовским горизонтом. Над известняками морсовского горизонта залегает брекчия, состоящая из серого мелкозернистого известняка, сцементированного темно-серым с зеленоватым оттенком аргиллитом. Мощность этого слоя по керну 0,40 м; фауна в нем не обнаружена.

Выше по разрезу наблюдается чередование известняков, темно-серых, с зеленоватым оттенком, глинистых, прослоями брекчиевидных, и аргиллитов, серых и зеленовато-серых, участками слабо известковистых. Общая мощность их около 15 м. В известняках нижней части этого переслаивания нами определена фауна *Voronina voronensis* Pol., *V. remosa* Av. et L. Eg., *Natalina punctata* L. Eg., *Cavellina* sp. n. и т. д., свидетельствующая о мосоловском возрасте вмещающих отложений. В аргиллитах над этим известняком найдены *Microcheilinella cf. larionovae* Pol., *M. sp.*, *Healdianella cf. subparallela* Pol., *Costatia* sp. — фауна, обычная для бийских отложений, но имеющая очень плохую сохранность. Известняки верхней части описываемой пачки почти не содержат фауны. Здесь была встречена лишь *Coeloenellina aff. parva* Pol., которая не позволяет даже предположительно оценить их возраст.

Резкое различие фауны остракод эйфельских отложений юго-восточных и северо-западных районов исследуемой территории свидетельствует о разобщенности Эйфельского бассейна Русской платформы на два крупных водоема, которые, очевидно, имели на отдельных участках связь. Это подтверждают находки некоторыми исследователями^(2, 7) смешанных комплексов, фауны Урала и центральных областей.

Геологический институт
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
22 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. З. Егорова, Сборн. Вопр. геол. и нефтеносности девонских отложений Западной Башкирии и смежных областей, Уфа, 1958. ² Е. Н. Поленова, Тр. Всесоюз. научн.-иссл. геол.-разв. инст., в. 87 (1955). ³ Д. В. Постников, Сборн. Вопр. геол. и нефтеносности девонских отложений Западной Башкирии и смежных областей, Уфа, 1958. ⁴ И. Е. Постникова, Ю. П. Гаттенберг, Л. Н. Ефремова, Тр. Всесоюз. нефтегазов. научн.-иссл. инст., в. 14, М., 1958. ⁵ А. А. Рождественская, Сборн. Вопр. геоморфологии и геологии Башкирии, в. 1, 1957. ⁶ А. А. Рождественская, Сборн. Вопросы геол. и нефтеносности девонских отложений Западной Башкирии и смежных областей, Уфа, 1958. ⁷ С. И. Швецов, ДАН, 122, № 3, 469 (1958). ⁸ С. С. Эллерн, В. М. Винокуров, Уч. зап. Казанск. гос. унив., 117 кн. 2 (1957).

Е. Н. АНАНОВА

КАШПИРОВСКАЯ И КРЕКИНГСКАЯ ПЛИОЦЕНОВЫЕ ФЛОРЫ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 3 IV 1959)

Двадцать пять лет тому назад, изучая семенные флоры низового Поволжья, П. А. Никитин в обнажениях Студенецкого и других оврагов, находящихся в районе г. Сызрани, обнаружил пыльцу хвойных: *Рісеа*, *Рісес*, *Ріпус* sp₁ и *Ріпус* sp₂. В Студенецком овраге слой, содержащий пыльцу хвойных, перекрывает выделенную А. П. Павловым киммерийскую толщу. Комплекс пыльцы хвойных при отсутствии других форм указывает, по мнению П. А. Никитина, на хвойнолесной или, может быть, смешанный тип плиоценовой фазы (⁶) стр. 70). Он полагает, что стратиграфически эти формы могут отвечать концу ачкагыла, т. е. соответствовать ранней фазе Центральной черноземной области.

Эти, хотя и чрезвычайно скудные, данные дали возможность П. А. Никитину сделать совершенно правильный вывод об основном характере растительности в исследованном районе на определенном этапе плиоцена.

Для Поволжья данные П. А. Никитина оставались единственными вплоть до 1954 г. Благодаря произведенным в связи с огромным размахом строительства гидросооружений в Поволжье большим геологическим и палеонтологическим исследованиям в руках палеонтологов сосредоточился новейший материал, позволяющий изучить послойно всю плиоценовую толщу осадков. В особенно выгодном положении оказались палинологи, так как на протяжении всей плиоценовой толщи, достигающей на Волге, в районе Самарской Луки, более 200 м, осадки содержали большое количество ископаемой пыльцы.

Изучение глубоких скважин, вскрывающих 200-метровую толщу плиоценовых осадков, было произведено нами для Самарской Луки в районе Куйбышева (¹). Плиоценовые отложения изучались нами также в районе Ульяновска (²), нижней Камы (³) и в окрестностях г. Сызрани.

Кинельские слои в районе Самарской Луки изучались также М. Н. Гриценко (⁴). Семенные флоры Поволжья и нижней Камы были проанализированы П. И. Дорофеевым (⁵⁻⁷) *.

Таким образом, в настоящее время имеется уже достаточно большой материал, позволяющий восстановить картину растительного покрова Поволжья на протяжении длительного плиоценового периода и проследить его эволюцию и сукцессию.

В настоящей работе мы хотим дополнить сведения о плиоценовой флоре растительности на основании результатов изучения плиоценовых отложений в окрестностях г. Сызрани, произведенного нами в 1950—1951 гг. материалам М. Г. Кипиани и А. Д. Колбутова. Всего было исследовано образцов разнообразных отложений. Наиболее богатые пылью оказались, как и следовало ожидать, торфяники и лигниты. Ниже дано краткое описание палинологических комплексов.

* К сожалению, ископаемые семена и плоды обнаружены П. И. Дорофеевым только в двух из пяти горизонтов кинельской толщи, а ачкагыльские и апшеронские осадки им все не изучались.

К а ш п и р о в с к а я ф л о р а

Пос. Кашпировка располагается на правом берегу р. Волги, в 12 км южнее г. Сызрани. Образцы пород, переданные нам для исследования, были отобраны М. Г. Кипиани и А. Д. Колбутовым из обнажений в борту оврага, где вскрывается толща песков и супесей мощностью 18 м. Всего здесь исследовано 9 образцов. Пыльцу содержали все образцы пород, но особенно большое количество пыльцы обнаружено было в прослойке лигнитов.

В палинологическом комплексе 88% составляет пыльца древесных пород, 3% пыльца травянистых растений, 4% споры папоротников и 5% споры мхов.

Среди пыльцы древесных пород доминируют пыльцевые зерна ели из секции *Euricea*. На втором месте стоит пыльца сосны обоих подродов. В очень небольшом количестве встречается пыльца тсуги, пихты и широколиственных пород. Характерно присутствие единичных зерен диервиллы. Среди папоротников обнаружены споры *Osmunda*. Ниже помещается список определенных форм и их процентное соотношение:

<i>Tsuga</i> sp.	2	} 88%	<i>Chenopodiaceae</i> gen.	< 1	} ~ 3%
<i>Abies</i> sp.	1		<i>Compositae</i> gen.	< 1	
<i>Picea</i> sp. sec. <i>Euricea</i>	77		<i>Artemisia</i> sp.	< 1	
<i>Pinus</i> sp. s/g <i>Haploxylon</i>	5		<i>Filices</i>	< 1	} ~ 4%
<i>Pinus</i> sp. s/g <i>Diploxylon</i>			<i>Polypodiaceae</i> gen.	< 1	
(cf. <i>P. silvestris</i>)	9		<i>Osmunda</i> sp.	< 1	
<i>Betula</i> sp.	1		<i>Bryales</i>		} ~ 5%
<i>Alnus</i> sp.	2		<i>Sphagnum</i> spp.		
<i>Quercus</i> sp.					
<i>Ulmus</i> sp.	~ 3				
<i>Tilia</i> sp.					
<i>Diervilla</i> sp.	< 1				
cf. <i>Evonymus</i> sp.	< 1				

В препаратах изобилуют обрывки растительных тканей, единичны переотложенные мезозойские споры. За исключением последних вся пыльца имеет одинаковую степень фоссилизации. Пыльцевые зерна уплощены, некоторые смяты. Цвет пыльцы желтый, до темно-желтого. Интенсивность окраски пыльцы, возможно, связана с обилием органического вещества, растворенного под действием химических реактивов при технической обработке образцов.

К р е к и н г с к а я ф л о р а

Пос. Крекинг расположен к северу от пос. Кашпировка. Из обнажений в бортах оврага, восточнее пос. Крекинг, было отобрано на пыльцевой анализ 11 образцов пород. Наибольшее количество пыльцы содержали образцы №№ 203 и 209, взятые из торфянистых прослоек.

Образец № 203. Овраг восточнее пос. Крекинг. Порода — сильно разложившийся, плотный торфяник. Образец взят на высоте 9,60—9,68 м.

В палинологическом комплексе господствует пыльца древесных пород, составляющая 85% всей пыльцы, пыльца травянистых растений и полукустарников достигает 10%, споры папоротников 3%, споры мхов 2%. Всего подсчитано 480 пыльцевых зерен.

Среди пыльцы древесных пород господствующее положение принадлежит пыльце ели из секции *Euricea* (55%); значительное участие в спектре принимает пыльца сосны. В небольшом количестве встречается пыльца тсуги, пихты, вяза и некоторых других древесных пород (см. список).

aga sp.	3	} 85%	Typha sp.	< 1	} 10%
es sp.	1		Myriophyllum sp.	< 1	
ea sp. sec. Eupicea	55		Cyperaceae gen.	5	
us spp.	25		Ranunculaceae gen.	< 1	
ula sp.	2		Chenopodiaceae gen.	< 1	
us sp.	14	} < 1	Umbelliferae gen.	< 1	} ~ 3%
us sp.	< 1		Compositae gen.	< 1	
			Artemisia gen.	< 1	
			Filices		
			Polypodiaceae gen.		
			Athyrium sp.		} ~ 2%
			Bryales		
			Sphagnum spp.		

В препаратах масса обрывков растительных тканей. Единичны мезозойские переотложенные споры.

Образец № 209. Овраг восточнее пос. Крекинг. Порода — сильно разложившийся торфяник глинистый с прослоями супеси и песка. Образец взят на высоте 12,0—12,05 м. Всего подсчитано 440 пыльцевых зерен.

Палинологический комплекс аналогичен вышеописанному. В нем также минимизирует пыльца древесных пород, составляющая 72% всей пыльцы; пыльца травянистых растений достигает 19% за счет довольно большого количества пыльцы *Typha* sp. Остальные компоненты спорово-пыльцевого спектра имеют те же соотношения: споры папоротников составляют 4%, споры сфагновых и зеленых мхов 5%.

Среди пыльцы древесных пород также господствует пыльца ели.

aga sp.	1	} 72%	Filices	< 1	} ~ 4%
es sp.	1		Polypodiaceae gen.	< 1	
ea sp. sec. Eupicea	56		Aspleniaceae gen.	< 1	
us sp. s/g Harloxyton	3		Lycopodium sp.	< 1	
us sp. s/g Diploxyton	28	} < 1	Bryales		} ~ 5%
ix sp.	3		Sphagnum spp.		
ula sp.	2				
us sp.	6				
us sp.	< 1				

Typha sp.	15	} 19%
Sparganium sp.	< 1	
Myriophyllum sp.	< 1	
Gramineae gen.	2	
Rumex sp.	< 1	
Compositae gen.	< 1	
Artemisia sp.	< 1	

Препараты переполнены обрывками растительных тканей. Единично встречаются переотложенные мезозойские и пермские формы.

Расчистка № 123. Образец № 6 взят на высоте 5,15—5,25 м. Породы — глина темно-серая. Всего подсчитано 383 пыльцевых зерна.

aga sp.	2	} 90%	Cyperaceae gen.	< 1	} ~ 5%
es sp.	1		Chenopodiaceae gen.	< 1	
ea sp. sec. Eupicea	53		Umbelliferae gen.	< 1	
us cf. silvestris	38		Artemisia sp.	< 1	
us s/g Haploxyton	6	} < 1	Filices	< 1	} ~ 3%
ga sp.	< 1		Polypodiaceae gen.	< 1	
ula sp.	< 1		Adiantum sp. (?)	< 1	
us sp.	< 1		Aspleniaceae gen.	< 1	
us sp.	< 1		Bryales		} ~ 2%
us sp.	< 1		Sphagnum spp.		

Единичны переотложенные мезозойские споры. Сохранность пыльцы хорошая. Вся пыльца одинаковой степени фоссилизации. Образцы темно-серых глин (образец № 4) и песков (образец № 5) из расчистки

№ 123 содержат тот же палинологический комплекс, но с меньшим содержанием пыльцы.

Приведенные выше списки определенных форм пыльцы и процентное соотношение последних с достаточной ясностью свидетельствуют о том, что в эпоху накопления исследуемых осадков в районе Сызрани господствовали таежные леса. Основной лесобразующей породой здесь была по-видимому, ель типа *Picea excelsa*. Значительная примесь пыльцы сосен говорит о еще довольно большом участии сосен в ассоциациях хвойных лесов. Небольшое участие, вероятно, принимали такие темнохвойные породы, как пихта и тсуга. Судя по небольшому количеству пыльцы широколиственных пород в спектре, последние, видимо, играли незначительную роль в растительном покрове водораздельных пространств.

На основании изучения исследуемых осадков палинологическим методом можно сделать ряд выводов об их возрасте.

При последовательном изучении спорово-пыльцевых спектров все плиоценовой толщи в Поволжье и низовьях Камы аналогичный описанному спектр был получен из акчагыльских или, возможно, синхронных им верхнекинельских осадков. От сокольского комплекса кинели он отличается, прежде всего, более обедненным составом за счет значительного сокращения роли широколиственных пород, а также пихты и тсуги. Таким образом, начавшееся в верхнекинельское время похолодание еще более усилилось в акчагыльское время.

Описываемый в настоящей статье палинологический комплекс очень хорошо коррелирует со спектром из акчагыльских — верхнекинельских слоев района Подваля (2). Последний отличается только большим участием спор экзотических папоротников. Состав же и процентное соотношение пыльцы древесных пород полностью соответствуют Кашпировскому и Крекингскому комплексам.

Таким образом, интерпретация возраста исследуемых осадков была, по-видимому, дана П. А. Никитиным в основном совершенно правильно. Можно сделать только некоторую поправку: исследуемые осадки соответствуют, скорее, не концу акчагыля, как полагал П. А. Никитин, а низам его или даже самым верхам кинели, ибо к концу акчагыля в палинологических спектрах района Самарской Луки заметно увеличение количества пыльцы *Pinus silvestris* и некоторых широколиственных пород; последнее же, по-видимому, означает переход к более сухому и несколько более теплом климату верхнеплиоценового времени. В этом наши данные хорошо согласуются с материалами А. А. Чигуряевой для Южного Предуралья (9).

Поступило
2 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. Ананова, Бот. журн., 39, № 3 (1954). ² Е. Н. Ананова, ДАН 96, № 3 (1954). ³ Е. Н. Ананова, Бот. журн., 41, № 7 (1956). ⁴ М. Н. Грищенко, Е. И. Глущенко, ДАН, 106, № 6 (1956). ⁵ П. И. Дорофеев, Сб. срн., посвящ. акад. В. Н. Сукачеву, 1956. ⁶ П. И. Дорофеев, ДАН, 110, № 3 (1956). ⁷ П. И. Дорофеев, ДАН, 117, № 3 (1957). ⁸ П. А. Никитин, Четвертичные флоры низового Поволжья, Тр. Комисс. изуч. четверт. периода, 3, в. 1, 193. ⁹ А. А. Чигуряева, Уч. зап. Свердл. гос. ун-в., 35, в. бот., 1952.

П. А. КАРПОВ, А. И. ЛЯШЕНКО, М. А. НЕЧАЕВА
и В. И. ШЕВЧЕНКО

БРАХИОПОДЫ УРАЛЬСКОГО ТИПА В ДЕВОНСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ СТАЛИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 8 V 1959)

Средне- и верхнефранские отложения Сталинградской обл., в том числе на Жирновской площади, содержат фауну, характерную для соответствующих отложений центральных областей. Но на Линевском поднятии, расположенном в 15 км восточнее Жирновской площади, в верхней половине франского яруса встречена фауна брахиопод, весьма близкая к фауне самсоновского, аскынского и барминского горизонтов Урала.

В буровато-серых, битуминозных, тонкозернистых известняках, вскрытых скважиной № 30, в интервале 2337—2342 м и в скважине № 32, в интервалах 2276—2281—2286—2295 м встречены брахиоподы, фораминиферы и остракоды.

А. И. Ляшенко отсюда определены *Stropheodonta latissima* Bouch., *Chonetes* ex gr. *setigera* Hall, *Striatoproductus* ex gr. *sericeus* Buch., *Gypisula* ex gr. *brevirostris* Phill., *Liorhynchus* ex gr. *biplicatus* Nal., *Hypothyridina cuboides* Sow., Н. ex gr. *semilukiana* Nal., *Pugnax* ex gr. *acuminata* Mart., *Atrypa* ex gr. *alticola* Frech, *Spinatrypa* ex gr. *planosulcata* Webster, Sp. *tubaecostata* Paekc., Sp. ex gr. *bifurcata* Mark., *Eoreticularia* ex gr. *koltubanica* Nal., *Tenticospirifer* ex gr. *tenticulum* Vern., *Pyramidalia* aff. *simplex* Buch. и др.

Здесь же встречены остракоды *Bairdia quarziana* Eg., *Acratia siratchoica* Eg., *Knoxiella* aff. *sviridenkovae* Nech. in litt., *Ampuloides* aff. *verrucosa* Pol., *Donellina* aff. *grandis* Pol., *Knoxites menneri* Eg., *Mennerites* ex gr. *winordensis* Eg., а также отдельные формы фораминифер из сем. *Lagenidae*. Близкий комплекс остракод в скважине № 31 прослеживается с глубины 2606 м, которая по каротажу соответствует глубине 2550 м скважины № 30.

Почти все перечисленные брахиоподы встречаются в самсоновских слоях и нижней части аскыnskих слоев Урала (3, 7).

Б. П. Марковский, просмотревший эту же коллекцию фауны, считает ее мендымской. По унифицированной схеме 1951 г., самсоновские и мендымские слои одновозрастны. А. И. Ляшенко же считает самсоновские слои моложе мендымских.

Весьма близкий комплекс брахиопод определен А. И. Ляшенко и Г. П. Батановой из верхней части мендымских слоев Татарской АССР.

В скважине № 21 Акташской площади, в интервале 1529—1536 м, А. И. Ляшенко определены *Schizophoria* ex gr. *bistriata* Tschern., *Stropheodonta latissima* Bouch., *Hypothyridina cuboides* Sow., *Pugnax* ex gr. *acuminata* Mart., *Spinatrypa* ex gr. *tubaecostata* Paekc., *Adolfia* ex gr. *zickack* Roem., *Eoreticularia* ex gr. *koltubanica* Nal. (7).

По данным Г. П. Батановой (4), вблизи д. Кудаш в верхней части мендымских слоев встречены *Stropheodonta latissima* Bouch., *Chonetes* aff.

setigera⁷ Hall, Striatoproducetus sericeus Buch., Hypothyridina cf. cuboides Sow., Atrypa posturalica Mark. и др. Как видно из изложенного, комплекс брахиопод, встреченный в Линевских скважинах, весьма близок к комплексу фауны верхней части мендымских слоев Татарии, которую А. И. Ляшенко и С. В. Тихомиров выделяют в самостоятельный стратиграфический горизонт и сопоставляют с самсоновскими слоями Урала и алатырским горизонтом центральных областей Русской платформы.

Из этого комплекса только немногие виды, а именно: *Stropheodonta latissima* Bouch., *Chonetes* ex gr. *setigera* Hall (= *Chonetes* aff. *menneri* Ljasch.), *Striatoproducetus* ex gr. *sericeus* Buch., *Spinatrypa* ex gr. *tubaecostata* Paeck., *Tenticospirifer* ex gr. *tenticulum* Vern.—встречаются в более западных районах Сталинградской обл. и в Центральных районах Русской платформы (⁶, ⁸, ⁹).

Из них первые два вида выше алатырского горизонта не поднимаются, а остальные встречаются как в алатырском, так и в вышележащих, воронежском и евлановском, горизонтах. Остракоды, встреченные в Линево, распространены преимущественно в отложениях верхнефранского подъяруса (⁴, ⁹).

Однако в литературе имеются данные о том, что они появляются несколько раньше. Такие формы, как *Knoxites menneri* Eg. и *Donellina grandis* Pol., встречены в Лысковской опорной скважине, в пачке семилукских глин, подстилающих известняки алатырского горизонта (¹⁰). *Bairdia quarziana* Eg. и *Acratia siratchoica* Eg. впервые описаны В. Г. Егоровым из средней части сирачойского горизонта Тимана, которому соответствует алатырский горизонт центральных областей Русской платформы и самсоновские слои Урала (⁴, ⁶). Упомянутые выше четыре вида остракод встречены в отложениях верхней части семилукского горизонта (алатырский горизонт по А. И. Ляшенко), в кикинской опорной скважине (¹⁰). *Mennerites svinordensis* Eg. описан В. Г. Егоровым из свинордских слоев Главного девонского поля. Имея в виду, что представители рода *Stropheodonta*, по нашим данным, нигде на Русской платформе выше отложений алатырского горизонта не были встречены, напрашивается вывод, что толща, охарактеризованная перечисленной фауной, соответствует алатырскому горизонту. В то же время при сравнении мощностей средне- и верхнефранских отложений Жирновской и Линевской площадей казалось бы более естественным сопоставлять толщу, содержащую указанную фауну в разрезе Линево с воронежским горизонтом Жирновской площади.

Несколько выше, в интервале 2999—3009 м, в скважине № 30 в мелко-обломочных (псевдоолитовых) известняках встречена несколько иная фауна брахиопод, фораминифер и остракод. Отсюда определены брахиоподы *Chonetes* ex gr. *setigera* Hall, *Gypidula* ex gr. *brevirostris* Phill., *Pugnax rigauxi* Mark., *Spinatrypa* ex gr. *tubaecostata* Paeck., *Theodossia*? sp., *Athyris* cf. *nobilis* Ljasch., фораминиферы *Eonodosaria evlanensis* Lip., *E. rausera* Lip., *E. stalinogorskii* Lip., *Eogeinitzina devonica* Lip. и остракоды *Acratia* aff. *evlanensis* Eg., *Bairdia naumovae* Eg., *B. quarziana* Eg., *Aparchites crassus* Pol.

Перечисленный комплекс брахиопод имеет несколько более молодой облик, а фораминиферы и остракоды, по заключению М. А. Нечаевой, свидетельствуют о евлановско-ливенском возрасте вмещающих их отложений (², ⁵).

Покрываются эти отложения 10-метровой пачкой битуминозных темно-коричневых, почти черных мергелей с фауной *Hyolites* sp., *Buchiola* sp., *Bactrites* sp., *Pelecypoda*, *Lingula* sp.

Вышележащая толща франского яруса Линевской площади, мощностью 100 м, сложена в основном пелитоморфными и тонкозернистыми, реже слоистыми, буроватыми, битуминозными известняками с многочисленной фауной *Lingula* sp. Из нижней части толщи с глубины 2220—2229 м в скважине № 32, соответствующей глубине 2258—2267 м скважины № 30,

П. Марковским определены брахиоподы *Schuchertella cf. devonica* Orb., *Pugnoides cf. triaequalis* Goss., *Cyrtospirifer* sp., *Liorhynchus* sp. Если же встречаются остракоды *Bairdia* aff. *quarziana* Eg., *Gravia* sp., *Gravatia* sp. По брахиоподам *Pugnoides cf. triaequalis* Goss., а также по положению в разрезе названные отложения могут быть сопоставлены с барминскими слоями Урала. *Schuchertella cf. devonica* d'Orb. встречается в верхнефранском подъярусе Сталинградской обл. Остракоды имеют также верхнефранский облик. По положению в разрезе барминские отложения можно сопоставить с верхней частью евлановско-ливенских слоев Сталинградской обл.

Сходство фауны верхней половины франского яруса разрезов Линево Урала свидетельствует о широкой связи бассейнов Прикаспийской впадины и Урала и о наличии благоприятных условий для существования низких комплексов фауны. Резкая смена фаций и фауны происходила, видимо, в зоне разлома фундамента, на участке между Линево и Ирновском, где в это время развивалась нормальная фауна, характерная для центральных областей Русской платформы. Изменение условий осадкообразования сопровождалось значительным увеличением мощностей соответствующих отложений в районе Линево.

Центральная научно-исследовательская лаборатория
Управления нефтяной и газовой промышленности
Сталинградского Совета народного хозяйства

Поступило
5 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. П. Батанова, Тр. Всесоюз. научн.-иссл. геол.-разв. инст., в. 88 (1955).
² В. Быкова, Е. Н. Поленова, Тр. Всесоюз. научн.-иссл. геол.-разв. инст., в. 87 (1955). ³ С. М. Домрачев, Тр. Всесоюз. научн.-иссл. геол.-разв. инст., в. 11 (1952). ⁴ В. Г. Егоров, Остракоды франского яруса. Брахиоподы Русской платформы, М., 1953. ⁵ О. А. Липина, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, геол. сер., в. 19 (1950). ⁶ А. И. Ляшенко, В кн. Нефтегазоносность Урало-Волжской области, М. АН СССР, 1956. ⁷ А. И. Ляшенко, В кн. Перспективы нефтегазоносности в управлении геологоразведочных работ в сев.-вост. районах Урало-Волжской нефтеносной области, М., 1958. ⁸ Д. В. Наливкин, Изв. Гл. геол.-разв. упр., 49, № 1 (1930). ⁹ А. Нечаева, П. А. Карпов, В. С. Наумкина, Нов. нефт., сер. геол., в. 2 (1956). ¹⁰ М. Ф. Филипова, А. И. Ляшенко и др., В кн. Девонские отложения центральных областей Русской платформы, М., 1958.

Е. Ф. КУТУЗКИНА

МАТЕРИАЛЫ К САРМАТСКОЙ ФЛОРЕ АРМАВИРА

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 1 VI 1959)

О местонахождении ископаемых растений в сарматских отложениях г. Армавира впервые упоминают в 1926 г. А. В. Данов и В. П. Колесников⁽²⁾. В 1939 г. И. В. Палибиным⁽⁸⁾ были произведены первые сборы растительных остатков и сделаны предварительные определения их. Позднее часть этих коллекций была предварительно определена П. А. Мchedlishvili. Возраст этой богатой по видовому составу флоры датируется по фаунистическим данным Н. С. Волковой⁽¹⁾ как нижняя часть верхнего сармата.

В 1954 и 1958 гг. автором настоящей статьи были предприняты поездки в район окрестностей г. Армавира с целью сбора дополнительного материала.

Характер верхнесарматских отложений окрестностей г. Армавира говорит о том, что захоронение растений происходило в прибрежной части мелководного кубанского залива⁽⁴⁾ сарматского моря, вдававшегося в кавказскую сушу, откуда в залив впадали реки, также переносившие вместе с песчано-глинистым материалом растительные остатки.

Карьеры 2-го кирпичного завода, откуда большею частью и собран ископаемый материал, расположены на правом высоком берегу р. Кубани, напротив г. Армавира. Здесь под четвертичными суглинками обнажаются верхнесарматские отложения в следующем порядке:

1. Пески кварцевые, светлые, диагонально слоистые. Мощность 15 м.
2. Глины песчанистые, светло-серые, тонкослоистые, часто перемежающиеся с прослоями песка. В глинистых прослоях встречается растительный детрит. (Южнее, ближе к берегу реки, в 1939 г. И. В. Палибиным был обнаружен этот же горизонт 2а — значительно большей мощности, около 10 м, с многочисленными отпечатками растений). Мощность 1,5—2 м.
3. Пески кварцевые, мелкозернистые Мощность 2 м.
4. Мергель тонкослоистый, с отпечатками листьев Мощность 15—20 см.
5. Глины песчанистые, тонкослоистые, светло-серые, часто перемежающиеся с прослоями песка. В глинах встречается растительный детрит и отпечатки листьев, которые особенно обильны в нижних глинистых прослоях горизонта. В последних также попадаются скелеты рыб из сем. Serranidae — *Serranus* sp. ind. (по определению П. Г. Данильченко). У самой границы со следующим горизонтом обнаружены скопления раковин *Viviparus* Мощность 1,5—2 м.
6. Глина темно-серая, плотная. В верхней части в 5—50 см от горизонта 5 встречаются окаменелые древесины плохой сохранности — *Taxodiuxylon* sp. (по определению И. А. Шилкиной) Видимая мощность 8 м.

Растительные остатки собраны мною из горизонтов 4 (колл. № 348) и 5 (колл. № 347а), И. В. Палибиным — из горизонта 4 (колл. № 348) и 2а (колл. № 347). Кроме карьеров кирпичного завода растительные остатки собирались И. В. Палибиным и позднее мною на Бовкуновском мысе (колл. № 345), находящемся приблизительно в 300 м к западу от карьеров. Здесь между двумя слоями твердых голубовато-серых алевролитов заключен слой плотных светло-серых песчанистых глин с массой растительных остатков, ориентированных в различных направлениях. Местами весь слой состоит

Таблица 1

	Содержание в комплексе (%)			
	колл. № 347	колл. № 347а	колл. № 348	колл. № 345
Сем. Polypodiaceae				
<i>Adiantum</i> sp.	—	0,1	—	—
Сем. Ginkgoaceae				
<i>Ginkgo adiantoides</i> Ung.	0,3	—	—	—
Сем. Pinaceae				
<i>Pinus</i> sp.	—	—	—	3,3
Сем. Gramineae				
<i>Phragmites oenitensis</i> A. Br.	2,6	2,0	3,8	50,0
Сем. Typhaceae				
<i>Cyperus latissimus</i> A. Br.	—	—	1,9	—
Сем. Salicaceae				
<i>Salix integra</i> Goepp.	1,1	0,5	3,8	—
<i>S. angusta</i> A. Br.	0,5	1,3	0,9	—
<i>S. viminalis</i> Goepp.	8,8	5,8	6,7	—
<i>Populus latior</i> A. Br.	0,5	—	—	—
<i>P. balsamoides</i> Goepp.	0,3	0,1	—	—
Сем. Myricaceae				
<i>Myrica lignitum</i> Unger	0,3	0,5	—	—
<i>M. paleo-gale</i> Pilar	0,3	0,8	5,7	—
<i>M. laevigata</i> (Heer) Sap.	0,3	0,5	0,9	—
Сем. Juglandaceae				
<i>Juglans acuminata</i> Ung.	0,5	—	—	13
<i>Carya</i> sp.	0,3	—	—	—
<i>C. serrata</i> (Goepp.) Kräus.	—	0,1	—	—
<i>Platanocarya castaneifolia</i> (Goepp.) Schl.	37,3	56,0	12,5	—
<i>Cyclocarya cycloptera</i> (Schl.) Iljinsk.	—	0,8	—	—
Сем. Betulaceae				
<i>Betula</i> sp.	0,3	—	—	—
<i>Carpinus grandis</i> Ung.	2,3	13,6	3,8	10
<i>Alnus kefersteinii</i> Ung.	—	0,1	—	3,3
<i>Corylus</i> sp.	—	—	—	6,6
Сем. Fagaceae				
<i>Quercus orientalis</i> Lysk. f. fossilis	6,2	1,3	6,7	3,3
<i>Q. castaneifolia</i> C. A. Mey	0,8	1,5	2,8	3,3
<i>Q. pseudobur</i> Kov.	0,3	0,3	—	—
<i>Q. neriifolia</i> A. Br.	—	0,1	—	—
<i>Castanea atavica</i> Ung.	1,1	—	0,9	3,3
Сем. Ulmaceae				
<i>Ulmus carpinoides</i> Goepp.	4,1	5,0	—	—
<i>U. longifolia</i> Ung.	—	0,3	5,7	—
<i>Salix ungeri</i> (Kov.) Ett.	0,5	0,3	6,7	—
Сем. Loranaceae				
<i>Loranthus praecox</i> Kutuzk. sp. n.	—	0,1	—	—
Сем. Cercidiphyllaceae				
<i>Cercidiphyllum crenatum</i> (Ung.) Brown	0,3	0,3	—	—
Сем. Berberidaceae				
<i>Berberis</i> sp.	—	0,1	—	—
Сем. Lauraceae				
<i>Laurus</i> sp.	—	0,1	—	—
<i>Cinnamomum cf. lanceolatum</i> Heer	0,3	—	—	—
<i>C. polymorphum</i> Herr	0,3	—	—	—
Сем. Hamamelidaceae				
<i>Hamamelis mollis</i> Hu a Cheney	—	0,1	—	—
<i>Hamamelis</i> sp.	—	0,1	—	—
<i>H. europaea</i> A. Br.	10,3	6,8	5,7	3,3
<i>H. arctica</i> Ett.	0,3	3,1	5,7	—
Сем. Platanaceae				
<i>Platanus lineariloba</i> Kolak.	18,6	7,1	5,6	—
Сем. Rosaceae				
<i>Rubus</i> sp.	—	0,1	—	—
<i>R. coccinea</i> Roem.	0,5	0,5	—	—
<i>R. sp.</i>	—	0,1	—	—
<i>R. sp.</i>	—	0,5	1,9	—
Сем. Leguminosae				
<i>Medicago knorrii</i> Heer	—	0,5	4,8	—
<i>Medicago regalis</i> Herr	—	—	0,9	—
<i>Medicago allemanica</i> Herr	—	—	0,9	—
<i>Medicago</i> sp.	—	—	0,9	—
Сем. Anacardiaceae				
<i>Quercus coccinea</i> Scop.	0,3	0,1	—	—
Сем. Celastraceae				
<i>Celastrus palibinii</i> Kutuzk. sp. n.	—	0,1	—	—
Сем. Aceraceae				
<i>Acer</i> sp.	—	—	0,9	—
<i>A. decipiens</i> A. Br.	0,3	0,1	—	—
Сем. Rhamnaceae				
<i>Rhamnus</i> sp.	—	0,1	—	—
Сем. Vitaceae				
<i>Vitis</i> sp.	0,3	0,1	—	—
Сем. Ericaceae				
<i>Rhododendron</i> sp. (cf. <i>Rh. ponticum</i>)	—	0,1	—	—
<i>Ericaceae</i> sp. (cf. <i>Erica</i>)	0,3	—	0,9	—
Сем. Cornaceae				
<i>Cornus cf. sanguinea</i> L.	0,3	—	—	—

Таблица 1 (продолжение)

	Содержание в комплексе (%)			
	колл. № 347	колл. № 347а	колл. № 348	колл. № 345
Сем. Ebenaceae				
<i>Diospyros brachisepala</i> A. Br.	—	0,1	—	—
Сем. Oleaceae				
<i>Fraxinus inaequalis</i> Herr	0,8	0,8	—	—
<i>F. grossedentata</i> Laurent	—	0,1	—	—
<i>Ligustrum</i> sp. (cf. <i>R. vulgaris</i> L.)	—	0,1	—	—
Сем. Asclepiadaceae				
<i>Periploca angustifolia</i> Kutuzk. sp. n.	—	0,3	—	—
Общее количество отпечатков в коллекциях	337	600	104	50

из стеблей и корневищ камыша, скрученной коры двудольных и содержит ядра выполнения плодов лещины, *Juglans acuminata* Ung. и т. д.

Всего определено 63 вида ископаемых растений, из них 3 вида новых *Periploca angustifolia* Kutuzk. sp. n., *Celastrus palibinii* Kutuzk. sp. n., *Loganthus praeaeuropeus* Kutuzk. sp. n. Особенно интересна находка *Loganthus praeaeuropeus* Kutuzk. sp. n., впервые обнаруженного на территории Советского Союза. Его современный аналог *L. eugoraeus* L. — растение-паразит, растущее на ветвях дубов.

Во флоре Армавира подавляющее большинство составляют двудольные растения. Однодольные встречаются значительно реже и представлены главным образом камышом и очень редко рогозом. Остатки папоротников, гинкговых и хвойных встречены единично. Из двудольных шесть видов насчитывают не менее 35 отпечатков: *Salix varians* Goepp., *Pterocarya castaneifolia* (Goepp.) Schlecht., *Carpinus grandis* Ung., *Fagus orientalis* Lipsky f. foss., *Liquidambar europea* A. Br., *Platanus lineariloba* Kolak. Такие виды, как *Parrotia pristina* Ett., *Ulmus carpinoides* Goepp., имеют по 10—15 отпечатков. По-видимому, перечисленные растения произрастали вблизи от места захоронения, в противоположность остальным видам двудольных, принесенным издалека и встречающимся единичными экземплярами.

Из 29 семейств, представленных в армавирской флоре, наиболее многочисленны сем. Juglandaceae, Platanaceae, Betulaceae, Fagaceae, Salicaceae.

Современные аналоги (или близкие к ним виды) большей части армавирских ископаемых растений в настоящее время произрастают на Кавказе, главным образом в Закавказье. Часть современных аналогов распространена в Средиземноморье, в Средней и Южной Европе, а некоторые в Китае, Японии и Северной Америке.

Ископаемые растительные комплексы различных флороносных горизонтов Армавира, мало различаясь по систематическому составу, различаются главным образом количественным соотношением отдельных видов. Захоронению армавирской флоры предшествовал процесс длительной транспортировки растительного материала, о чем свидетельствует обильный растительный детрит и наличие отпечатков разорванных и скрученных листьев. Вследствие этого, растительные комплексы Армавира не соответствуют отдельным ассоциациям, а совмещают элементы различных растительных формаций, т. е. по терминологии И. А. Ильинской⁽²⁾ они относятся к естественно-политопным комплексам.

В растительном комплексе нижнего флороносного горизонта 5 встречаются растения, которые, судя по их современным аналогам, являются главным образом остатками растительных группировок, свойственных различным вертикальным поясам. Так, например, кроме прибрежноводной растительности (камыш, рогоз) и растений, приуроченных к берегам и долинам рек (*Pterocarya castaneifolia* (Goepp.) Schlecht., *Salix varians* Heer, *Populus latior* A. Br., *P. balsamoides* Goepp.), встречаются бук, дубы, граб, ясень, дзельква, каштан, клены и т. д. — формы, которые свойственны смешанным

иственным лесам преимущественно нижнего и среднего горного пояса, также плакорам. Кроме того, встречаются остатки растений, аналоги которых или близкие к ним виды характерны для более ксерофильных растительных группировок (иногда открытых), приуроченных часто к сухим горным склонам (*Cotinus coggygia* Scop., *Pyracantha coccinea* Roem. и т. д.).

Растительный комплекс верхнего флороносного горизонта — 2а (колл. № 347) — отличается от вышеописанного горизонта 5 менее обильным распространением бука и граба и наличием некоторых растений, отсутствовавших в горизонте 5 — например, *Ginkgo adiantoides* Ung.

Растительный комплекс Бовкуновского мыса отличается преобладанием его составе *Phragmites oeningensis* A. Br. и наличием хвойного — *Pinus* sp.

Сопоставление армавирской флоры с другими флорами обнаруживает сходство, с одной стороны, с сарматскими флорами Кавказа, а с другой — с близкими флорами юго-запада Европейской части Советского Союза. Так, сопоставляемую флору сближают с кавказскими флорами Хвтеба ⁽⁶⁾ и долины р. Занги ⁽⁷⁾ разнообразные виды рода *Myrica*, некоторые общие литопадные формы — *Zelkova Ungerii* Kov., *Carpinus grandis* Ung. и т. д., а также различные бобовые, особенно характерные для флор долины р. Занги Армавира. Но кавказские сарматские флоры включают еще довольно большое количество вечнозеленых субтропических растений, в то время как во флоре Армавира последние вкраплены лишь единично. В этом отношении значительно больше сходства у армавирской флоры проявляется с некоторыми более древними украинскими флорами окрестностей г. Жданова ⁽³⁾ и амвросиевки ^(5, 9). Это подчеркивается еще находками общего для всех трех флор *Cercidiphyllum crenatum* (Ung.) Brown, до сих пор не обнаруженного ни в одной из кавказских ископаемых флор.

Несмотря на все указанные черты сходства, флора Армавира все же отличается от амвросиевской и еще более от флоры г. Жданова, прежде всего, ксерофитностью слагающих ее растений, присущей здесь не только растениям сухих местообитаний, но и таким мезофильным формам, как *Pterocarya castaneifolia* (Goerpp.) Schlecht. Последнее показывает на периодически образующийся дефицит влаги.

Все вышесказанное вполне согласуется с постепенным изменением климата в верхнем сармате в сторону похолодания и, по-видимому, большей сухости, идущим параллельно с продолжающимся сокращением площади арматского бассейна в результате усиления орогенических движений в тот период времени.

Ботанический институт им. В. А. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
30 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Волкова, Тр. Всесоюз. научн.-исслед. инст. геологии, Палеонтол. и стратиграф. Сборн. статей, 1953, стр. 52. ² И. А. Ильинская, ДАН, 119, № 4 (1958).
³ Я. М. Коваль, Зап. геол. фак. Харьк. гос. ун-в. им. А. М. Горького, 12 (1955).
⁴ В. П. Колесников, Стратиграфия СССР, 12 (1940). ⁵ А. Н. Криштофович,
⁶ Н. Байковская, Сборн. памяти акад. А. Д. Архангельского, 1951. ⁷ И. В. Палибин, Матер. Центральн. научн.-исслед. геол.-разв. инст., Сборн. 1—2, Палеонтол. и стратиграф., 1933. ⁸ И. В. Палибин, Журн. Сов. бот., № 3 (1940). ⁹ М. Д. Узнадаров, Тр. Геол. инст. АН ГрузССР, сер. геол. 8 (13), 1955.

Н. Н. ЛАПИНА и М. К. ТРОШИНА

КАРБОН СЕВЕРА БОЛЬШЕЗЕМЕЛЬСКОЙ ТУНДРЫ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 4 V 1959)

При геологических съемках в районе восточной части Большеземельской тундры, здесь, в районе Синькина Носа и по р. Талата, были обнаружены сначала Г. А. Черновым (1940 г.), а затем Д. К. Александровым (1941 г.) и Б. И. Тарбаевым и В. А. Урманом (1954 г.) выходы сильно битуминозных пород, относящихся к верхнему девону и нижнему карбону. В этих породах были отмечены нефтепроявления в форме сильного битуминозного запаха, прослеживающегося по всему разрезу, включений твердого черного битума по трещинам, пустотам и в полостях раковин. Наиболее интенсивные нефтепроявления приурочены к каменноугольной части разреза, для которой и приводится ниже первая подробная характеристика. Хорошая обнаженность отложений нижнего карбона делает разрез р. Талаты и Синькина Носа одним из самых полных разрезов этого возраста для севера Большеземельской тундры. Этот разрез более детально, чем указанными исследователями, был изучен М. К. Трошиной летом 1958 г. с послойным сбором всех имеющихся там групп фауны (фораминиферы, кораллы, брахиоподы, гастроподы). Изучение этой фауны позволило вместо прежней схемы, основанной на литологических признаках, впервые дать новую подробную схему нижнекаменноугольных отложений на биостратиграфической основе с выделением горизонтов стратотипического разреза Подмосковского бассейна.

Турнейский ярус

Отложения турнейского яруса представлены карбонатными породами, в общем очень сходными с породами фаменского яруса, поэтому нижняя граница яруса проводится условно в подошве слоя известняков с крупными конкрециями кремней концентрического строения с характерной белой оторочкой, которые в вышележащей толще получают широкое развитие.

Нижнетурнейский подъярус

Представлен чередующимися между собой светло-серыми и желтовато-серыми мелкозернистыми и среднезернистыми известняками и серыми и темно-серыми тонкослоистыми доломитами. В нижней части имеются прослои светло-серых, почти белых, сахаровидных доломитов и доломитов сильно перекристаллизованных, кавернозных, с кавернами, выполненными кальцитом. Характерны прослои овальных кремней, вытянутых по простиранию. Все породы при ударе издают запах сероводорода и легких погонов нефти. Повышенная битуминозность приурочена к псевдобрекчиевидным и кавернозным разностям известняков. Фауна: *Bisphaera malev-kensis* Bir., *B. irregularis* Bir., *Archaelagena?* sp., *Archaesphaera minima* Sul., *Parathuramina cushmani* var. *minima* Antr. (определения Л. П. Гроздиловой, Н. С. Лебедевой и А. В. Дуркиной). Мощность подъяруса 120 м.

Верхнетурнейский подъярус

Сложен в основном темно-серыми, сильно битуминозными мелкозернистыми плотными, сильно перекристаллизованными средне- и толстослоистыми и массивными известняками. Очень характерно присутствие многочисленных желваков черных, светлых и полосчатых кремней 10—20 см поперечнике. Горизонт с этими кремнями располагается вверху верхнетурнейской толщи и очень легко узнается даже при беглом осмотре обнажения. Битуминозность приурочена к прослоям сильно трещиноватых известняков и участкам псевдобрекчиевидных разностей толстослоистых доломитов. Верхняя граница верхнетурнейского подъяруса, т. е. кровля турнейского яруса, проводится в подошве массивного сильно окремненного желтовато-серого известняка с массой визейских кораллов и брахиопод. В верхнетурнейской толще фауна приурочена к верхней части. В 50 м от кровли яруса была найдена фауна черепетского горизонта, представленная следующими формами: *Caligella* sp., *Brunsia* cf. *spirillinoides* Grozd. et Leb., *Spiroplectammina guttula* Mal., *S. tschernyshinensis* Lip., *Tschernyshinella glomiformis* Lip., *Endothyra* cf. *mammata* Mal., *End. cf. latipiralilis* Lip. В самой кровле были встречены фораминиферы, характеризующие кизеловский горизонт и относящиеся к следующим видам: *Spiroplectammina* cf. *guttula* Mal., *Tournayella* sp., *Endothyra latipiralis* forma typica Lip., *End. cf. tenuiseptata* Lip., *End. inflata* Lip., *End. cf. pectata* Lip. Из кораллов определены (определения Ю. Н. Порозова) *Cyatholisia* sp. и *Diphyphyllum* sp. Мощность верхнетурнейского подъяруса 100 м, всего турне 220 м.

Визейский ярус

На верхнетурнейские отложения без видимого перерыва налегают отложения тульско-алексинского комплекса, представленные желтовато-серыми, серыми и светло-серыми мелко- и среднезернистыми, толстослоистыми и массивными известняками с прослоями органогенно-обломочных известняков, а в верхней части доломитизированных. Характерным признаком является толстослоистость пород. Нефтепроявления выражены лишь в слабом нефтяном запахе пород при ударе молотком. Во всей толще масса брахиопод, кораллов, крупных гастроподов. Разделить на горизонты всю эту толщу трудно, так как граница между тульским и алексинским горизонтами расплывчата и отбивается по фораминиферам и брахиоподам, являющимися основными группами, на разных уровнях. Присутствие тульского горизонта доказывается наличием в самых низах толщи *Gigantoproductus tulensis* (Bolikh.) ⁽¹⁾. В вышележащих слоях, соответствующих алексинскому горизонту, были найдены *Forschia* aff. *mikhailovi* Dain, *Archaeodiscus convexus* Grozd. et Leb., *Ar. aff. grandiculus* Schlyk., *Plectogyra wjasmensis* (Gan.), *Pl. lenociniosa* (Schlyk.), *Globoendothyra arcuata* Grozd. et Leb., *Eostaffella proikensis* Raus., *Pseudoendothyra laminosa* (Gan.), *Chonetes sibilyi* Paeck., *Striatifera spinifera* Paeck.), *Str. coraesimilis* Sar., *Lithostrotion rossicum* Stuck., *Palaeosmilia gigantea* Stuck., *Pal. aff. munchisoni* E. et H. Верхняя граница алексинского горизонта проводится по контакту кристаллических известняков без макрофауны (макроскопически немых) со слоем органогенно-обломочного окремненного известняка с массой фауны михайловского горизонта. Мощность тульского и алексинского горизонтов вместе составляет 110—115 м.

Михайловский горизонт представлен желтовато-серыми толстослоистыми и массивными органогенно-обломочными брахиоподово-коралловыми известняками и доломитами, участками сильно перекристаллизованными, трещиноватыми и кавернозными. Каверны заполнены белым, местами черным кристаллическим кальцитом с битумом. В верхней части горизонта имеются прослои темно-серых и черных от присутствия битума известняковых тонкоплитчатых известняков, обогащенных терригенным ма-

териалом. К этим тонкоплитчатым известнякам приурочена повышенная битуминозность. В отложениях михайловского горизонта очень много фауны, главным образом кораллов, преимущественно очень крупных брахиопод и особенно фораминифер. Общий комплекс фауны следующий: *Forschia mikhailovi* Dain, *Samarina* aff. *operculata* Raus. et Reitl., *Lituo-tubella* cf. *glomospiroides* var. *magna* Raus., *Plectogyra* aff. *cara* Schlyk., *Pl.* cf. *camarina* Raus., *Pl. omphalota* (Raus. et Reitl.), *Endothyranopsis crassus* var. *intermedia* (Raus.), *Lithostrotion rossicum* Stuck., *Lonsdaleia longiseptata* Gorsk., *Palaeosmia murchisoni* E. et H., *Chonetes zimmermanni* Paeck, *Daviesiella comoides* (Sow.), *Striatifera striata* (Fisch.), *Str. striata* var. *angusta* (Ian.), *Semiplanus semiplanus* var. *plicata* Ian. Верхняя граница михайловского горизонта проводится в кровле массивного 3-метрового известняка с кремнями. Мощность горизонта 80 м.

Веневский горизонт сложен серовато-желтыми мелкозернистыми толстослоистыми органогенно-обломочными брахиоподово-коралловыми известняками с прослоями кремневых конкреций, приуроченных к верхней части толщи. Для пород веневского горизонта очень характерны сутуро-стилолитовые поверхности напластования и толстая слоистость пород. Скопления битумов приурочены к полостям раковин (кораллов и брахиопод), к стилолитовым швам и к пустотам известняков во всей толще. Фауны очень много, и представлена она следующими формами: *Endothyranopsis convexus* (Raus.), *Plectogyra explicata* (Gan.), *Eostaffella ikensis* Viss., *E. ikensis* var. *tenebrosa* Viss., *Striatifera striata* (Fisch.), *Cancrinella* ex gr. *wischnjakovi* (Ian.), *Gigantoproductus moderatus* (Schw). Мощность веневского горизонта 40 м.

Серпуховский подъярус

Сложен серыми и светло-серыми средне- и тонкослоистыми мелкозернистыми известняками, доломитами и доломитизированными известняками. Известняки прослоями плотные с раковистым изломом, прослоями — сильно трещиноватые, пористые и кавернозные, прослоями — органогенно-обломочные брахиоподово-коралловые. В верхней части имеются прослои черных битуминозных кремней. Самыми верхними слоями серпуховского подъяруса, соответствующими протвинскому горизонту, являются, по видимому, белые сахаровидные крупнозернистые известняки, обнажающиеся к северо-западу от р. Талаты на побережье Баренцева моря и отделенные от обнажения нижележащих известняков 40-метровым задернованным пере-рывом. В сахаровидных известняках фауны не встречено, а в нижележащих слоях присутствуют *Globoendothyra* ex gr. *globulus* (Eichw.), *Striatifera striata* (Fisch.), *Gigantoproductus* ex gr. *latissimus* (Sow.), *Spirifer* ex gr. *trigonalis* (Mart.). Мощность серпуховского подъяруса 70 м.

Таким образом, изученный разрез чрезвычайно сходен с разрезами нижнего карбона Подмосковного бассейна и Северного Урала. Отличием является лишь отсутствие терригенной толщи между турне и визе, широко распространенной на территории Русской платформы и замещенной здесь карбонатными отложениями, скорее всего тульского возраста.

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский геолого-разведочный институт

Поступило
29 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Чернов, Матер. первой геол. конфер. Коми АССР, 1944.

Э. А. ЛЕВЕН

ПЕРМСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО ПАМИРА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 16 III 1959)

Неоднородный в своем геологическом строении Памир разбивается на несколько структурно-фациальных зон с характерной для каждой историей геологического развития. Одной из них является Центральный Памир. Этой зоне автором относится широкая полоса метаморфических и осадочных образований, протягивающаяся дугообразно через весь Памир от Ванчугского и Язгулемского хребтов на западе до Рангкульских гор на востоке. Как известно, морские пермские отложения на Памире имеют очень широкое распространение. Они слагают большие территории в Дарвазе, Зарайском хребте, на Северном и Юго-Восточном Памире. Фаунистически охарактеризованные пермские отложения до последнего времени не удавалось обнаружить лишь в Центральном Памире, хотя предпосылки к этому были. Так, в 1927 г. П. П. Чуенко и В. И. Поповым⁽²⁾ в устье р. Зор-бурулюк был найден валун известняка, в котором в большом количестве сохранились нижнепермские брахиоподы, пелециподы и мшанки. Эта находка являлась прямым указанием на присутствие в этих районах морской перми, хотя П. П. Чуенко и В. И. Попов считали возможным, что найденный валун занесен ледником извне.

После того, как в 1935 г. П. П. Чуенко⁽³⁾ в районе озера Джилга-Куль было описано трансгрессивное налегание отложений с фауной нижнего мела на складчатом верхнем палеозое, большинство исследователей Памира были склонны считать, что в центральной его зоне интенсивно проявились позднегерцинские движения, которые привели к осушению этой территории. Исходя из этого, следовало ожидать, что пермские отложения здесь либо не образовывались, либо были уничтожены эрозией.

В 1957—1958 гг. автору в ряде пунктов восточной части Центрального Памира удалось обнаружить выходы фаунистически охарактеризованных отложений перми. К таким пунктам относятся бассейн р. Западный Джарт, долины Калак-таш, Зор-бурулюк и Джол-бурулюк. Кроме того, пермские фузулиныды были обнаружены М. С. Дюфуром, Б. Пашковым и Г. Мельником в нижнем течении р. Иши-булак.

Принципиально разрез перми восточной части Центрального Памира относится к следующему:

Нижняя половина разреза представлена немой толщей глинистых сланцев, алевролитов и песчаников и в общих чертах сопоставима с базарчинской свитой Юго-Восточного Памира, чарымдаринской свитой Дарваза и аспидной свитой Заалая. Нижняя возрастная граница толщи неясна. По согласному залеганию под фаунистически охарактеризованными нижнепермскими известняками и по аналогии с терригенными толщами других районов Памира, она относится к нижней перми (по крайней мере, в своей большей части). Пермский возраст толщи подтверждается находками в ней неофузулинелл в нижнем течении р. Джол-бурулюк. Мощность песчаников и сланцев превышает 1000 м. Они чрезвычайно широко распространены в пределах описываемого района. Ими сложен Музкольский хребет, к северу от Сарезского озера; широкая полоса нижнепермских

сланцев протягивается через Рангульскую котловину, с юго-востока и северо-запад. На востоке района пермские сланцы и песчаники слагают большие участки в бассейнах рр. Кара-джилга, Пангаз-джилга, Балгы и др. Не исключена возможность, что большая часть сланцевых толщ, широко развитых в бассейнах рр. Зор-таш-кол, Боз-Байтал, Тахтакорум к северу от оз. Ранг-Куль, также окажется пермской.

В большинстве перечисленных районов толщи сильно метаморфизованы, и на этом основании они относились ранее к нижнему или среднему палеозою (1).

Верхняя половина пермского разреза описываемого района сложена известняками. В отличие от терригенной, известняковая часть разреза имеет очень незначительные мощности, не превышающие 50—100 м. Известняки всюду согласно перекрывают терригенную толщу и, в свою очередь, согласно сменяются известняками и мергелями нижнего триаса. Переход к триасу часто не улавливается, и в этом случае известняки перми и триаса образуют единую известняковую толщу, отграничивающую сланцы нижней перми от сланцев верхнего триаса. Известняки присутствуют всюду, где совместно развиты эти две толщи. В большинстве районов они метаморфизованы и фауны не содержат. Плохой сохранности фауна была найдена в них к северу и югу от оз. Ранг-Куль. В первом случае были обнаружены перекристаллизованные раковины фузулинид пермского облика, во втором — нижнепермские мшанки и брахиоподы. Хорошо фаунистически охарактеризованные разрезы известняковой части перми были описаны автором в бассейне р. Западный Пшарт и в устьевой части долины Калакташ. Здесь разрез представляется в следующем виде.

На сланцах терригенной толщи согласно залегают темные слоистые известняки с маломощными прослоями мергелистых и глинистых сланцев. Известняки богаты фауной. Отсюда собраны брахиоподы, мшанки, пелециподы, криноидеи, гастроподы, кораллы и фузулиниды. Список фузулинид, определенных Ф. Р. Бенш и автором, включает следующие формы: *Triticites ex gr. contractus* (Schellw. et Dyhr.), *Tr. pseudosimplex* Chen, *Tr. aff. kuanchanensis* Chen, *Pseudofusulina ex gr. granum-avenae* (Roem), *Ps. ex gr. moelleri* (Schellw.), *Parafusulina kattaensis* (Schwager.).

Перечисленный комплекс фузулинид примерно соответствует артинскому ярусу нижней перми. На артинский возраст указывают и брахиоподы, определенные Т. В. Машковой как *Spirifer subfasciger* Lich., *Neospirifer ex gr. musakheylensis* (Dav.), *Buxtonia juresanensis* Tschern., *Orthotete regularis* Waagen. Мощность известняков 50—70 м.

Выше согласно залегают желтовато-серые грубослоистые доломитизированные, местами брекчиевидные известняки. В разрезе Калакташа в шифрах из них обнаруживаются плохо сохранившиеся неопределимые остатки фораминифер. Мощность 20—25 м.

Доломитизированные известняки согласно перекрываются мергелистыми сланцами с фауной нижнего триаса. Таким образом, ограниченные с одной стороны артинской фауной, а с другой — фауной нижнего триаса, эти известняки по возрасту должны соответствовать верхам нижней и всей верхней перми. Сомнение в такой датировке доломитизированных известняков вызывает их малая мощность. Возможно, между отложениями перми и триаса имеется скрытый перерыв, хотя это и не обязательно. Например в некоторых районах Юго-Восточного Памира соответствующая часть разреза перми, по наблюдениям автора, составляет всего лишь 10—15 м и тем не менее, содержит в себе все фаунистические горизонты.

Суммируя вышеизложенное, можно отметить следующее:

1. Пермские отложения, представленные морскими фациями, в Центральном Памире развиты не менее, чем в других структурно-фациальных зонах Памира.

2. Разрез перми Центрального Памира, как и большинства других зон, разделяется на две неравных по мощности толщи: нижнюю — терриген-

и верхнюю — известняковую. Близкое сходство терригенной части разреза с песчано-сланцевыми толщами нижней перми других районов Памира позволяет предполагать, что во время образования этих толщ для этой территории существовал примерно одинаковый режим осадконакопления. Напротив того, наблюдаемые для различных зон резкие отличия разрезов известняковой части свидетельствуют о том, что в конце нижней перми произошла дифференциация единого морского бассейна. Намечившаяся в результате этого зональность в распределении фаций и мощностей толщ в общих чертах сохранялась в течение всего мезозоя.

3. Наблюдаемое повсюду в восточной части Центрального Памира согласное залегание отложений триаса на перми опровергает точку зрения о крупных складчатых движениях на границе перми и триаса для этой территории.

4. Находки пермской фауны в толщах, по степени метаморфизма относящихся ранее к нижнему палеозою, говорят о том, что сама по себе степень метаморфизма не может являться надежным критерием для суждения о древнем возрасте метаморфических толщ; значительный метаморфизм последних часто обусловлен воздействием широко развитых здесь молодых разрывных движений.

Памирская геолого-разведочная экспедиция
Управления геологии недр
при Совете Министров СССР

Поступило
25 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Д. Виноградов, А. П. Марковский, Объяснительная записка к геологической карте листа j-43 (Памир) масштаба 1 : 1000000, М., 1951. ² Д. В. Навкин и др., Тр. Всесоюз. геол.-разв. объединения, в. 182, 1932. ³ П. П. Чупин, Южный Дарваз, Тр. Тадж. Пам. эксп. за 1935 г., Изд. АН СССР, 1937.

Г. А. МАСЛЯЕВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ ЛИХВИНСКИХ ОЗЕРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

(Представлено академиком И. П. Герасимовым 19 V 1959)

Лихвинские озерные отложения известны уже более 50 лет. Впервые они были открыты и описаны Н. Н. Боголюбовым⁽³⁾, который обнаружил в них богатейшее захоронение остатков флоры и фауны, особенно в так называемых «озерных мергелях». Впоследствии из этих отложений изучалась в основном ископаемая флора. Из ископаемой фауны подробно изучены только рыбы благодаря работе В. Д. Лебедева⁽⁷⁾.

Геологическое положение лихвинских озерных отложений, а также данные об ископаемой флоре^(1, 4-6, 13) послужили основанием для вывода о том, что возраст этих отложений не моложе нижнечетвертичного времени. В 1931 г. П. А. Никитин⁽⁹⁾ на основании анализа имевшихся тогда данных о лихвинской ископаемой флоре пришел к выводу о верхнеплиоценовом ее возрасте.

Результаты каждого нового исследования лихвинских озерных отложений давали дополнительные данные об этой ископаемой флоре, причем увеличивалось количество видов за счет новых, не свойственных современной флоре района обнажения. В лихвинской ископаемой флоре насчитывается уже более 25 % вымерших или не произрастающих сейчас в районе обнажения видов растений^{((1, 9, 13) и др.)}, что позволяет считать эту флору плиоценовой. Если сравнить списки ископаемых растений из рассматриваемых отложений^{((1, 3, 4, 6, 9) и др.)} со списками плиоценовых флор Воронежской обл.⁽¹⁰⁾, то обнаружатся многие черты их сходства, что также служит основанием относить лихвинские озерные отложения к плиоцену. На несомненно плиоценовый возраст рассматриваемых озерных отложений указывают находки *Ilex aquifolium* L., *Fagus silvatica* L., *Taxus baccata* L., *Euryale europaea* Web., *Euryale ferox* Salisb., *Brasenia Schreberi* I. F. Gmel., *Osmunda cinnamomea* L. и других видов, которые были характерны для плиоценовых флор Европы. С выводом о третичном (плиоценовом) возрасте лихвинских озерных отложений согласуются результаты наших полевых геолого-геоморфологических исследований долины р. Оки⁽⁸⁾. Однако, отмечая плиоценовый возраст лихвинских озерных отложений, в основном по данным ископаемой флоры и геолого-геоморфологических исследований крайне трудно утверждать, какому из ярусов плиоцена синхронны эти отложения. Непосредственное сопоставление озерных отложений Лихвинской равнины с морскими плиоценовыми отложениями, развитыми на юге Русской равнины, произвести невозможно. Данные по ископаемой флоре недостаточны к тому же они относятся к различным ландшафтно-географическим зонам плиоцена.

В связи с этим определенную ясность для синхронизации рассматриваемых озерных отложений с плиоценом юга Русской равнины внесло изучение

акод из «озерного мергеля» Лихвина. Ископаемая плиоценовая фауна Каспийского бассейна достаточно хорошо изучена. Стратиграфическое расчленение плиоцена по остракодам производится довольно четко. Каждому ярусу плиоцена свойствен определенный комплекс и руководящие виды остракод (¹², ¹⁴).

В результате микропалеонтологического изучения «озерного мергеля» обнаружен плиоценовый комплекс остракод хорошей сохранности. По делению В. А. Ивановой, комплекс лихвинских остракод состоит из следующих семи пресноводных видов: *Bythocypris* sp., *Candoniella* cf. *ni* Schneider sp. n., *Candoniella* sp. (по А. В. Сузину), *Cypria* sp. (по В. Сузину), *Iliocypris bradyi* G. O. Sars, *Darwinula schneiderae* sp. n., *Limnocythere alveolata* sp. n. По А. В. Сузину (¹²), все эти виды свойственны освоенным участкам акчагыльского моря, где они замещают характерные морские виды. Указанные виды остракод, обнаруженные в лихвинских озерных отложениях, в плиоцене Восточного Предкавказья имеют следующее стратиграфическое распространение:

1) *Bythocypris* sp. (по А. В. Сузину) — встречается в отложениях древнее акчагыла ((¹²), стр. 16);

2) *Candoniella* cf. *suzini* Schneider sp. n. ((¹²), стр. 37) обычна для всего плиоцена и меотиса, встречается также и в подмеотических слоях с *Helix* и характерен для акчагыла долины р. Аксай;

3) *Candoniella* sp. (по А. В. Сузину) — характерна для акчагыла долины р. Аксай ((¹²), табл. XIII);

4) *Cypria* sp. (по А. В. Сузину) — встречается изредка в акчагыле, стр. 38);

5) *Iliocypris bradyi* G. O. Sars. — распространен в низах акчагыла, а также и в более древних (со среднего сармата) отложениях, стр. 41). По А. В. Швейеру ((¹⁴), стр. 57) этот вид остракод характерен для акчагыла Нижнего Поволжья;

6) *Darwinula schneiderae* sp. n. — встречается только в акчагыле, местами в значительном количестве ((¹²), стр. 47);

7) *Limnocythere alveolata* sp. n. — А. В. Сузин ((¹³), стр. 136) считает, что этот вид «очень обычен в акчагыле, где встречается в значительном количестве, особенно в низах», и в меньшем количестве — в верхней части меотиса.

Таким образом, изученный комплекс фауны остракод из лихвинских озерных мергелей позволяет считать их континентальными эквивалентами акчагыльских отложений Восточного Предкавказья. Этому выводу противоречат данные об ископаемой ихтиофауне рассматриваемых отложений (⁷). По ископаемому комплексу ихтиофауны «озерные мергеля» Лихвина синхронны левантинским отложениям станицы Нагавской — Нагавской (нагавские слои района Цимлянского водохранилища). Нагавские слои содержат богатый комплекс пресноводной конхилиофауны: *Unio beyrichi* Neum., *U. bielzi* Czek., *U. biplicatus* Por., *U. aff. sibiricus* A., *U. prosimbens* Fuchs. и др. (², ¹¹). Этот комплекс левантинской фауны позволяет считать нагавские слои пресноводными эквивалентами морских акчагыльских отложений (¹¹). Близкой к левантинской фауне, но несколько моложе, считается пресноводная конхилиофауна Червленного моря, около х. Шамина на р. Сал. Фауна остракод из изученной нами нижней части разреза Червленного яра (черные глины с унионидами) указывает на прибрежно-морской тип этих глин и позволяет считать эти отложения за акчагыльские. Изложенные палеонтологические сопоставления также подтверждают акчагыльский возраст лихвинских озерных отложений.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время данные по ископаемой фауне (видовой состав и аналогия его плиоценовым флорам Воронежской области) и по ихтиофауне (идентичность ее ихтиофауне нагавских слоев, которые по левантинской конхилиофауне и остракодам синхронны

акчагылу), а также приведенные новые данные по остракодам позволяют уверенно относить лихвинские озерные отложения к акчагыльскому ярусу плиоцена.

Поступило
18 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. Ананова, ДАН, 95, № 5, 1089 (1954). ² В. В. Богачев, Тр. Геол. ком., нов. сер, в. 135, 1924. ³ Н. Н. Боголюбов, Матер. по геол. Калужской губернии, Калуга, 1904. ⁴ Е. В. Вульф, Историческая география растений, Изд. АН СССР, 1944. ⁵ И. П. Герасимов, К. К. Марков, Ледниковый период на территории СССР, Изд. АН СССР, 1939. ⁶ В. П. Гричук, Матер. по четвертичному периоду СССР, в. 3, Изд. АН СССР, 1952. ⁷ В. Д. Лебедев, Пресноводная четвертичная фауна Европейской части СССР, Диссертация, М., 1952. ⁸ Г. А. Масляев, Вопр. географии, Сборн. 21 (1950). ⁹ П. А. Никитин, О возрасте лихвинской ископаемой флоры, Воронеж, 1931. ¹⁰ П. А. Никитин, Плиоценовые и четвертичные флоры Воронежской обл., Изд. АН СССР, 1957. ¹¹ Г. И. Попов, Матер. по геологии и полезн. ископ. Азово-Черноморья, Сборн. 22 (1947). ¹² А. В. Сузин, Остракоды третичных отложений Северного Предкавказья, 1956. ¹³ В. Н. Сукачев, Матер. по четвертичному периоду СССР, в. 1, 1936. ¹⁴ А. В. Швейер, Основы морфологии и систематики плиоценовых и постплиоценовых остракод, М.—Л., 1949.

К. Г. САМЫШКИНА

БИОНОМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ БАССЕЙНОВ ДАГЕСТАНА В НИЖНЕМЕЛОВУЮ ЭПОХУ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 4 V 1959)

На границе юры и нижнего мела территория Дагестана и прилегающая к нему часть Азербайджана были подвергнуты горообразовательным движениям. К этому времени приурочено образование складчатости в зонах Главного и Бокового хребтов Кавказа. Одни участки данной территории были выведены на дневную поверхность, другие же, наоборот, представляли собой громадные геосинклинальные прогибы, где откладывались мощные толщи осадочных пород. Южный Дагестан в начале валанжинского века представлял собой область быстрого погружения, здесь откладывались доломиты и доломитизированные известняки, свидетельствующие об унаследованности повышенного содержания известковистых солей от титонского периода юры. Вследствие этого в нижней части разреза валанжина ископаемой микрофауны не обнаружено. К концу верхнего валанжина морской бассейн претерпевает ряд периодических углублений и обмелений, что в конечном итоге приводит к образованию бассейна с нормальной морской соленостью; последнее обстоятельство позволило расселиться в водах верхневаланжинского моря фораминиферам, моллюскам и морским лилиям. На периодическое колебание уровня бассейна в конце валанжина указывает геологический состав пород, представленный доломитами и солитовыми известняками, в верхней части разреза перемежающихся с терригенными отложениями, и фораминиферы, из которых большое развитие получила *Boholina*, обладающая низкой раковиной, способной присасываться ко дну и, таким образом, существовать в полосе волнового прибоя. Если в нижнем валанжине отложение осадков происходит еще за счет гидрохимического осаждения известковистых солей, то в верхней части валанжинского века в период бурной жизнедеятельности организмов образование осадков происходит также и за счет раковин организмов, населявших этот бассейн.

На площади Дузлак отложения валанжина отсутствуют; по всей вероятности, в этот отрезок времени здесь существовал континентальный настил, где процессов седиментации не происходило. В районе с. Акуша располагалась окраинная часть мелководного бассейна, приближенная к значительно выступающим островам или суше, с которых сносился основной материал.

В готериве, как и в верхнем валанжине, происходит периодическое углубление и обмеление бассейна, однако тенденция углубления преобладает. Характерными обитателями дна бассейна являлись пелециподы — *Cholladomya*, *Raporaea*, *Corbula*, *Niculana*.

В самом начале готеривского века бассейн характеризуется значительной глубиной и нормальной соленостью. Здесь большое развитие получила фауна фораминифер (*Cristellaria parallela* Rss., *Cr. samur-diwidjinica* Khalil., *Cr. alikentensis* Samischk.) из сем. лагенид; последние являются типичными бентонными организмами, обитающими в сравнительно спокойных условиях морского дна. Необходимо отметить также, что в некоторых районах готерива обнаружено значительное количество толстостенных *Boholin*, представителей мелководья, обитающих в полосе прибрежной

зоны. Благоприятные биомические условия способствовали развитию колониальных мшанок, морских лилий и гастропод. В средней, глинистой, части готеривских отложений (Южный Дагестан) фораминиферы менее разнообразны, что, по-видимому, связано со значительным углублением бассейна. Обилие же указанных выше организмов в бассейне готерива оказало значительное влияние на состав органогенно-оолитовых известняков. Состав фауны фораминифер в готериве Центрального Дагестана такой же, как и в Южном, однако доминирующая роль принадлежит спирально-плоскостным кристелляриям (*Cristellaria caitarica Chalil.*, *Cr. crassa (Roemer)*), последние являются относительно мелководными формами, тогда как развернутые и полуразвернутые их представители, скорее всего, являются показателями значительного углубления морского дна. На участке с. Дузлак отложения готерива не известны, так как данный участок, как и в валанжине, продолжал оставаться сушей.

Режим бассейна в нижнебарремское время резко изменился, хотя литофации здесь по-прежнему носят известняковый характер с подчиненными терригенными прослоями. Основные группы организмов, населявших воды готеривского моря, мигрировали в более благоприятные для их существования места, некоторые же вымерли и лишь немногие формы приспособились к новым условиям. Из них вагинулины (*Vaginulina cristellaroides* Rss., *V. incristellaroides* sp. n.) являются почти главными представителями микрофауны нижнебарремского моря. Другие же представители фораминифер из группы полуразвернутых кристеллярий здесь встречаются редко. Возникший режим бассейна обеспечил существование указанной выше группы микроорганизмов. Однако мшанки, морские лилии, гастроподы здесь также имели большое значение. Часто встречаются также брахиоподы и толстостворчатые пластинчатожаберные; среди последних экзогиры особенно обильны. Общий литологический состав пород и заключенная в них фауна свидетельствуют о существовании мелководного бассейна, но более глубокого, чем в готериве. Микрофаунистические комплексы нижнего баррема на участках сс. Аликент, Дузлак, Акуша и Аракань однообразны, что указывает на сходство условий, обеспечивающих их развитие.

В верхнем барреме море охватывает все участки Дагестана. Если в нижнем барреме отлагались органогенно-оолитовые известняки, то в верхнем резко изменяется фациальный состав пород, большое развитие получают терригенные глинисто-алевролитовые отложения с прослоями детритусовых известняков. Эти терригенные отложения баррема представляют собой относительно глубоководные фации. Устричные прослои являются результатом периодического обмеления дна бассейна. В рассматриваемых отложениях встречаются в больших количествах особи немногих видов *Pecten*, зубы акул, иглы морских ежей. Наличие значительного количества особей и в то же время бедность видами, может быть, связаны с развитием своеобразных значительно глубоководных условий жизни, к которым могли приспособиться только немногие формы. Фауна же фораминифер здесь обильна и видовой состав ее разнообразен, что является свидетельством пышного развития этой группы организмов. Маленькие размеры раковин с тонкой, нежной, прозрачной стенкой, скорее всего, указывают на значительное углубление бассейна. На периодическое обмеление бассейна из фораминифер указывают обильные скопления эпистомин (*Epistomina daghestanensis* sp. n.) — обитателей мелководья, приуроченных обычно к песчано-глинистым фациям бореальной провинции. При переходе из верхнего баррема в нижний апт морской бассейн претерпевает дальнейшее постепенное углубление. Большим распространением здесь пользуются аммониты — *Deshayesites weissii* Neum. et Uhl. и *D. dechyii* Papp., и пелециподы из отряда *Taxodonta*, представленные родами *Astarte*, *Corbula*, *Panopaea* и реже *Trigonia*, *Pinna*, *Exogyra* и др.

Фауна фораминифер здесь, по сравнению с фауной ниже- и вышележащих отложений, менее обильна. Характерными видами являются взду-

в кристеллярии с большим натеchnым диском в центре раковины, типа *stellaria rotulatoformis* sp. n., Cr. *schutskaiae* Saidova (in litt.) Указанные виды встречаются по всему разрезу нижнего апта. Вздутость раковины, вероятно, является признаком большой подвижности их на дне бассейна, а стекловидный характер раковины указывает на некоторое уменьшение известковистых солей в воде существовавшего моря. По-видимому, условия формирования осадков при переходе из верхнего баррама в апт изменялись постепенно, так как фации их слабо различаются. В Дагестане граница между слоями верхнего и нижнего апта проводится по фосфоритовому горизонту, изобилующему разнообразной фауной нижнего апта; в других районах Дагестана таким маркирующим горизонтом служат глауконитовые глинистые или песчанистые алевролиты, образующие переходные слои между названными ярусами. В Южном Дагестане переходные слои глауконитовых песчаников слабо выражены. В окрестностях сс. Хучни, Араканы и на нефтепромысловом участке Дузлак в нижнем апте обнаружены планктонные формы открытого моря — такие, как *Gloerina infracretacea* Glaessner, что свидетельствует уже о значительном расширении бассейна. Наибольшая мощность нижнеаптских отложений отмечается в районе с. Акуша, что связано с максимальным погружением дна бассейна на этом участке. Однообразие фаций на значительной площади указывает на существование одинаковых условий осадкообразования в едином бассейне Дагестана. Глинистый характер пород нижнего апта, включением указанных выше представителей фауны, свидетельствует о широком, постепенном, относительном углублении дна моря на всей территории Дагестана.

Переходя к характеристике биомических условий бассейна в верхнеаптское время, следует отметить, что Южный Дагестан, в том числе и окрестности сс. Алимент и Сеидкент, подвергались сильному тектоническому воздействию, результатом которого является большой перерыв в осадко-накоплении. Мощность верхнеаптских отложений здесь всего 15 м. Крупные тектонические движения верхнеаптского времени привели в конце концов к осушению описываемого участка. Континентальный режим сохранился от верхнего апта вплоть до туронской трансгрессии, а в некоторых местах — до ачкагыльской.

В районе Дузлака отложения верхнего апта также маломощные, достигающие 30 — 32 мм. На остальной же территории, в районах рр. Рубасый и Уллучай, а также в окрестностях с. Акуша, верхнеаптские отложения представлены полностью и являются более мощными, что свидетельствует о преобладании в этой части геосинклинали нисходящих движений земной коры. Однако образование фосфоритов, приуроченных к нижне-верхнеаптским отложениям в районе с. Акуша, является доказательством кратковременного значительного обмеления моря.

Население верхнеаптского бассейна представлено головоногими моллюсками и пелелиподами; наиболее характерными из них являются *Asaphoplites*, *Parahoplites*, *Chelonicerias*, *Aucellina* и обитатели мелководных мелей — толстостворчатые *Cardita*. Из фораминифер здесь обитали формы, обладающие известковистой раковиной, из сем. *Lagenidae*, *Anomalinidae*, *Epistominidae* и др. Обильное скопление эпистомин в данных отложениях предполагает местное понижение температурных условий бассейна. Есть в еще большей степени, чем в нижнем апте, проявляется господство представителей планктонных групп фораминифер из сем. *Globigerinidae*. Песчанистых фораминифер распространены представители сем. *Reophanidae*, *Lituolidae*, *Verneuilinidae* и др. Обильные находки фауны в верхнеаптских отложениях сс. Алимент и Дузлак свидетельствуют о существовании благоприятных условий для обитания организмов. Однако в окрестностях с. Акуша фауна фораминифер рассматриваемых отложений намного беднее, что, вероятно, связано с увеличением песчанистых и уменьшением глинистых пачек. Этот факт препятствовал хорошему сохранению песча-

нистых фораминифер, раковины которых быстро разрушались под действием грубых частиц пород и воды, и в меньшей степени — известковистых фораминифер, которые также редко встречаются в породах, обладающих грубой зернистостью. В песчанистых породах верхнего апта наблюдается косая слоистость, которая, очевидно, образовалась при существовании приливов и отливов вод бассейна или же обусловлена сезонными изменениями в осадкообразовании. Гнездообразные скопления крупных зерен глауконита и растительных остатков также являются признаком мелководности.

Таким образом, литологический состав пород и сохранившиеся комплексы известковистых и песчанистых фораминифер указывают на определенное обмеление бассейна в рассматриваемую эпоху.

В альбском веке наблюдается резкая и дробная дифференциация территории на отдельные области, поднятия и опускания, в результате чего и наблюдается такое разнообразное развитие этих отложений на изучаемой территории. В окрестностях сс: Аликент и Сеидкент нижнеальбские отложения совершенно отсутствуют, на участке с. Дузлак присутствуют лишь их нижние слои, и, наконец, в окрестности с. Акуша нижнеальбские отложения представляют собой полный разрез значительной мощности. В литофации не наблюдается каких-либо резких изменений, можно только выделить зону еще более широкого развития глинистых отложений в районе северо-западного Дагестана. Отложения нижнего альба в изученных разрезах представлены пачками темно-серых алевролитов с редкими шаровыми конкрециями, реже песчанистыми глинами с единичными прослоями известковистого глауконитового песчаника. Здесь, по-видимому, имело место относительное углубление моря по сравнению с верхним аптом, о чем свидетельствует состав фауны, представленный редкими аммонитами и тонкостворчатыми пеллециподами, преимущественно мелкими и богатыми в видовом отношении *Nucula*, *Grammatodon*, *Aucellina* и др. Это углубление распространяется в Центральном и Северном Дагестане. В Южном Дагестане в течение нижнего альба осадки не образовывались или же они были размыты в последующее время. Из фораминифер здесь преобладающими являются песчанистые формы: *Protonina difflugiformis* Br., *Gaudryina filiformis* Berth., *Reophascorpiurus* (Montf.), *Ammodiscus incertus* (Orb.) и др. Менее распространенными являются представители из сем. *Lagenidae*. На участке с. Дузлак раковины нижнеальбских фораминифер заполнены пиритом, что указывает на условия частого нарушения газообмена на дне бассейна.

Таким образом, общий облик пород альбского яруса и включенная в них фауна позволяют говорить о спокойных и относительно глубоководных условиях осадконакопления на большей части изучаемой территории.

Средне- и верхнеальбское время характеризуется значительным углублением морского бассейна и расширением его границ. Однако в некоторых участках Южного Дагестана эти отложения или не формировались, или были уничтожены туронской трансгрессией.

Отложения верхнего и среднего альба Дагестана представлены черными глинами с прослоями светло-серых мергелей. Изобилующие остатки ауцеллин, иноцерамов и белемнитов говорят об установлении режима сравнительно глубокого моря. В составе микрофауны существенно отметит глобальное участие планктона, главными представителями которого являются глобигерины — *Globigerina infracretacea* Glaessner, *G. globigerinelloides* Subb.; последние начинают появляться с верхов нижнего апта и в верхнем альбе достигают полного расцвета.

Институт геологии Дагестанского филиала
Академии наук СССР

Поступило
6 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. А. Зернов, Зап. Российск. АН, 32, № 1 (1913). ² С. А. Зернов, Общая гидробиология, М., 1934. ³ И. А. Конюхов, Уч. зап. Моск. ун-в., в. 176, геол. 1956. ⁴ Ж. Сигаль, Фораминиферы, 1956. ⁵ З. Г. Шедрина, Вопросы микропалеонтологии, Изд. АН СССР, Изд. 1, 1956.

Д. П. ШАПОШНИКОВ

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ТАВРИЧЕСКОЙ СВИТЫ КРЫМА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 27 V 1959)

Среди флишевых образований таврической серии Крыма ⁽²⁾ в последнее время выделены определенные типы терригенного флиша, намечена последовательность чередования типов флиша по разрезу ⁽⁴⁾, а также дана общая литологическая характеристика терригенных пород и карбонатных конкреционных образований ⁽⁵⁾. Так как флишевые терригенные образования таврической серии Крыма чрезвычайно бедны определяемыми органическими остатками и только для очень незначительной (вероятно, верхней) их части устанавливается сейчас верхнетриасовый возраст, вопросы стратиграфии и палеогеографии не могут решаться без детального минералогического анализа. Изучение типоморфных особенностей минералов, минеральных ассоциаций и изменения их количественных соотношений по разрезу позволяет детализировать минералогическую характеристику таврического флиша, охарактеризовать отдельные его толщи, а также использовать эти данные для палеогеографических построений. В породах таврической свиты (нижней и основной части таврической серии) изучено более сорока минеральных видов и разновидностей. Породообразующие аллотигенные минералы представлены кварцем, полевыми шпатами (плагиоклазы типа альбит-олигоклаза, редко ортоклаз и микроклин), белой слюдой (мусковитом), бурой и зеленой слюдой, хлоритом, гидрослюдами, близкими серициту. Кварц в виде окатанных и угловатокатанных зерен, с обильными разнообразными включениями, железистыми пленками, часто корродированный. Все силикаты несут следы вторичного изменения, что особенно проявляется в характере слюд. Бурая и зеленая слюды являются интенсивно обесцвеченным биотитом, с пониженными показателями преломления, несут многочисленные идиоморфные выделения брукита, анатаза и игольчатого рутила. Как белая, так и, особенно, цветная пластинчатые слюды часто приобретают агрегатность.

Акцессорные аллотигенные минералы представлены разнообразным комплексом, однако количество их в тяжелых фракциях весьма незначительно (содержание тяжелых минералов во фракции 0,25—0,01 мм колеблется от 0,02 до 1,5%).

Большую часть тяжелой фракции составляют рудные непрозрачные минералы, представленные окислами и гидроокислами железа, пиритом, марказитом, ильменитом и лейкоксеном; редко встречается магнетит и другие шпинели. Воспользоваться рудными для целей корреляции не представляется возможным. Среди прозрачных акцессорных минералов изучены различные виды циркона, турмалина, рутила, апатита, шпинели, орунда и других минералов (см. табл. 1). Устойчивостью по всему разрезу отличается следующая минеральная ассоциация: циркон, турмалин, рутил, хлорит, белая слюда, цветная слюда, хлорит, рудные.

Внешний облик и некоторые типоморфные особенности наиболее распространенных прозрачных минералов свидетельствуют о том, что они про-

Таблица 1

	Нижняя часть свиты—норм. флиш с алевролитово-аргиллитовым	Средняя часть свиты			Верхняя часть свиты аргиллитовая флишоподная толща
		норм. флиш с кварцитоидн. песчаниками	аргиллитовый флиш с алевролитово-аргиллитов. и нормальным	песчаников. флиш с норм. и алевролитово-аргиллитовым	
Циркон	29,0—50,0	3,0—23,0	2,0—30,0	3,0—19,0	1,0—6,0
Турмалин	10,0—19,0	2,0—16,0	3,0—23,0	10,0—20,0	2,0—10,0
Рutil желтый	4,0—9,0	1,0—10,0	1,0—8,0	2,0—6,0	Од. з.
Рutil красный	1,0—2,0	0,0—3,0	0,0—2,0	0,0—0,8	—
Рutil серый (дымчатый)	0,0—1,0	0,0—0,4	—	—	—
Апатит	0,0—15,0	0,0—2,0	3,0—22,0	1,0—10,0	—
Апатит плеохроирующий	—	—	Од. з.	—	—
Брукиит *	1,0—4,0	0,0—2,0	1,0—3,0	1,0—7,0	Од. з.
Анастаз *	0,0—5,0	0,5—2,0	0,0—3,0	1,0—3,0	Од. з.
Сфен	0,0—2,0	0,0—1,0	1,0—5,0	0,0—2,0	—
Шпинель красная и бурая	0,5—4,0	0,0—2,0	0,5—3,0	0,0—4,0	Од. з.
Гематит прозрачный	0,0—3,0	1,0—4,0	0,5—8,0	0,5—3,0	—
Мусковит	2,0—7,0	4,0—31,0	6,0—44,0	5,0—40,0	30,0—58,0
Биотит	7,0—20,0	14,0—46,0	6,0—54,0	10,0—38,0	25,0—36,0
Хлорит*	2,0—12,0	6,0—15,0	4,0—21,0	2,0—16,0	15,0—25,0
Хлоритоид	1,0—2,0	0,5—1,5	0,0—1,8	0,0—1,0	Од. з.
Корунд	0,0—0,8	2,0—10,0	Од. з.	0,5—2,0	—
Корунд синий	0,0—1,0	0,0—2,0	—	0,0—1,0	—
Монацит	Од. з. **	0,0—0,5	0,0—1,0	0,0—0,8	—
Моноклинный пироксен	—	—	0,0—12,0	—	—
Гранат бесцветный и розовый	Од. з.	Од. з.	Од. з.	—	—
Роговая обманка обыкновенная	—	Од. з.	0,0—0,8	0,0—1,0	—
Эпидот *	0,0—0,5	—	Од. з.	0,0—1,0	—
Циозит и клиноцоизит*	Од. з.	—	Од. з.	—	—
Глаукофан	—	—	Од. з.	—	—
Дистен	Од. з.	—	—	—	—
Гиперстен	Од. з.	—	0,0—1,0	—	—
Рудные непрозр. *	50,0—90,0	30,0—90,0	40,0—80,0	45,0—60,0	60,0—95,0

Примечание. Указаны минимальные и максимальные содержания в процентах по данным 35—60 изученных фракций из каждой толщи. Соотношения прозрачных приведены, исключая рудные.

* Частично или полностью аутигенные.

** Од. з. —одиночные зерна.

Таблица 2*

Характеристики циркона	Нижняя часть свиты	Средняя часть свиты	Верхняя часть свиты	Характеристики циркона	Нижняя часть свиты	Средняя часть свиты	Верхняя часть свиты
Общее количество циркона в тяжелых фракциях, %	29,0—50,0	2,0—30,0	1,0—6,0	Трещиноватые и корродированные зерна, %	20,0	12,0	10,0
Зерна разной степени окатанности				Метамиктные зерна (цирконоиды), %	25,0	16,0	2,0
Окатанные, %	27,0	26,0	22,0	Двойники и сростки, %	2,0	1,0	<1,0
Слегка окатанные, %	44,0	37,0	40,0	Размеры зерен			
Неокатанные, %	29,0	37,0	38,0	Максимальные, мм	0,06	0,3	0,08
Зональные зерна, %	7,0	4,0	3,0	Средние, мм	0,03—0,04	0,05—0,06	0,04—0,05
				Минимальные, мм	0,02	0,04	0,01

* Данные получены автором и В. А. Линовицкой.

и не один этап переотложения. Зерна циркона и турмалина хорошо окатаны, часто имеют даже сферическую форму. Среди зерен циркона много эциноватых, со следами выветривания, зональных зерен. Встречаются тапикитные цирконы (табл. 2). Наибольшее распространение среди турмалинов имеет шерл, реже встречаются дравит, ахроит и рубелит.

Наряду с желтым рутилом в некоторых частях разреза появляется красный и серый рутил, широко распространены коленчатые двойники. Степень окатанности их значительная. Идиоморфные кристаллы циркона, турмалина и рутила распространены меньше, а размеры их часто несколько превышают размеры хорошо окатанных зерен. Появление их в осадке должно быть связано с иными источниками сноса, нежели древние осадочные комплексы. Мелкие идиоморфные кристаллы турмалина и рутила встречаются, вероятно, аутигенными.

Акцессорные минералы малых концентраций — корунд, гранат, хлоритоид, пироксены — обычно не несут следов окатывания и редко встречаются в одних и тех же фракциях (кроме хлоритоида и корунда). Желто-серый и синий корунд, как и гранат, встречается в виде обломков с неровными краями, иногда больших размеров, нежели зерна других минералов. Чешуйки хлоритоида, который встречается по всему разрезу, обладают несколько сглаженными или оборванными краями. Таким образом, и характер этих минералов свидетельствует в пользу дополнительных источников сноса — кристаллических пород или продуктов их разрушения.

Из пяти толщ, выделенных ранее по характеру ритмичности, удалось минералогически охарактеризовать нижнюю часть таврической свиты (толща переслаивания нормального и алевролита-аргиллитового флиша), более детально среднюю часть (толща нормального флиша с кварцитовидными песчаниками, толща переслаивания аргиллитового, алевролита-аргиллитового и нормального флиша, толща песчаникового флиша с нормальным и алевролита-аргиллитовым) и верхнюю часть (аргиллитовая глишиоидная толща).

Для древней части свиты характерна ассоциация циркон — турмалин — рутил желтый — рутил красный — слюды — хлоритоид — шпинель красная (пикотит) — рудные. Постоянно отмечается брукит. Непостоянно, но в значительных количествах присутствует бесцветный апатит (до 15%), также анатаз, гематит и серый рутил, причем количество рутила уменьшается вверх по разрезу. Среди цирконов преобладают окатанные зерна, много трещиноватых, корродированных зерен и цирконоидов.

Из породообразующих минералов главным является кварц (80,0—90,0%), который сопровождается полевыми шпатами (5,0—18,0%), слюдами и обломками горных пород. В верхних горизонтах количество полевых шпатов увеличивается (до 26%). Разрезы древней части таврической свиты изучены в верховье р. Бодрак, в бассейне р. Бельбек и в некоторых частях южного побережья.

Средняя часть свиты характеризуется ассоциацией циркон — турмалин — рутил желтый — слюды — корунд — хлоритоид — шпинель красная и бурая) — рудные. Большого разнообразия достигают минералы небольших концентраций. Наряду с красным рутилом устанавливаются нефен, моноклинный пироксен, синий корунд, роговая обманка, эпидот, ставролит (3), глаукофан, монацит. В отдельных горизонтах заметно увеличивается количество брукита, анатаза, прозрачного гематита (до 8%). Наряду с увеличением количества бесцветного апатита (до 22%) присутствует слегка плеохроирующий апатит. Заметное увеличение корунда (до 10%), появление моноклинного пироксена и другие признаки обособляют отдельные толщи этой части свиты.

Качественный состав и количественные соотношения изменяются в пределах средней части свиты не только по разрезу, но и по площади. С севера на юг и с востока на запад уменьшается количество биотита. Южные районы характеризуются присутствием ставролита, глаукофана. Из

породообразующих преобладает кварц (50,0—95,0%), полевые шпаты (4,0—16,0%), слюды. Разрезы средней части свиты описаны в Горном Крыму (бассейн р. Альмы) и на юго-восточном побережье (Алуштинский и Судакский районы).

В верхней части свиты наблюдается ассоциация циркон — турмалин — слюды — рудные. Вверх по разрезу уменьшается вообще роль аксессуаров, что связано с аргиллитовым характером отложений. Среди зерен циркона преобладают плохо окатанные, резко уменьшается количество трещиноватых, зональных и метамиктных. Желтый рутил, апатит, брукит и анатаз присутствуют в незначительных количествах. Породообразующие представлены слюдами и гидрослюдами, кварцем (50,0—60,0%), изредка полевыми шпатами.

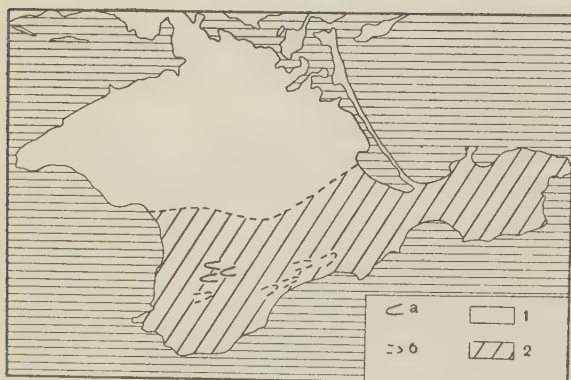


Рис. 1. Ориентировка гнироглифов (слепков борозд размыва) в таврическом флише Крыма: *a* — в нижней части разреза свиты, *b* — в средней и верхней части разреза; 1 — области сноса, 2 — области отложения таврического флиша

В целом состав акцессорных и породообразующих минералов характеризуется постоянством по всему разрезу таврической свиты, что вообще характерно для морских и, тем более, флишевых образований, однако достаточно четко отличается от минерального состава более молодой части серии — эски-ординской свиты ⁽¹⁾. Последняя характеризуется наличием глаукофана, дистена, граната, барита и др.; породообразующие минералы представлены разнообразным кварцем и полевыми шпатами, часто встречаются обломки осадочных и изверженных пород. Породы эски-ординской свиты в меньшей мере подвержены вторичному изменению.

Минеральный состав и особенности пород таврической свиты указывают на главную роль осадочных пород в областях сноса. Возможно, основными источниками терригенного материала служили породы глубоко погруженных герцинских складчатых сооружений в Степном Крыму и примыкающих областях. Наряду с северными источниками сноса существовали кордильеры на месте впадин Черного моря ⁽⁶⁾, однако южное обрамление отличалось более широким развитием открыто-морских условий осадкообразования, вероятно большим развитием подводных кордильер, особенно в поздние этапы формирования флиша таврической серии. Ориентировка знаков течений в осадках таврической свиты в целом указывает на субширотное обрамление кордильерами флишевого бассейна (рис. 1).

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
27 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

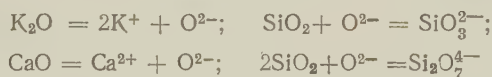
- ¹Л. Б. Васильева, Бюлл. МОИП, сер. геол., 27, № 5 (1952). ²Геологическое строение СССР, 1, Стратиграфия, 1958. ³Н. В. Логвиненко, Бюлл. МОИП, сер. геол., 29, № 6 (1954). ⁴Н. В. Логвиненко, Г. В. Карпова и др., ДАН, 121, № 3 (1958). ⁵Н. В. Логвиненко, Г. В. Карпова и др., ДАН, 124, № 4, (1958). ⁶М. В. Муратов, Тектоника и история развития Альпийской геосинклинальной области юга Европейской части СССР и сопредельных стран, Изд. АН СССР, 1949.

Академик Д. С. КОРЖИНСКИЙ

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ И НАПРАВЛЕНИЕ КОТЕКТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ

Кислотно-основное взаимодействие компонентов в водных растворах несомненно имеет решающее значение при гидротермальных процессах минералообразования (¹, ², ³). Изучение магматических образований приводит к заключению, что кислотно-основное взаимодействие компонентов должно иметь большое значение также и в магмах (⁴). Этот вывод имеет интересное подтверждение в экспериментальных исследованиях шлаков.

Как показали исследования шлаков, в расплавах сухих силикатных систем окислы почти полностью ионизированы (⁵, стр. 292 и след.). Основные окислы при ионизации дают катионы металлов и анионы кислорода, тогда как кислотные окислы, в частности кремнекислота, присоединяя анион кислорода, дают комплексные анионы, например:



и т. д.

Амфотерные окислы, в зависимости от основности расплава, могут вести себя и как основания и как кислоты, например:



Отсюда видно, что анионы кислорода в силикатных расплавах играют такую же роль, как анионы гидроксила в водных растворах электролитов. Поэтому активность анионов кислорода в силикатных расплавах может служить мерой основности расплава.

Пусть МО обозначает окисел одновалентного или двувалентного металла (K_2O , CaO и т. д.). В расплаве окисел будет находиться как в диссоциированном, так, хотя бы и в небольшой степени, в недиссоциированном виде, причем константа равновесия K для реакции $\text{MO} = \text{M}^{2+} + \text{O}^{2-}$ выразится следующим образом:

$$K = \frac{a_{\text{M}^{2+}} \cdot a_{\text{O}^{2-}}}{a_{\text{MO}}} = \frac{[\text{M}^{2+}] \cdot a_{\text{O}^{2-}}}{[\text{MO}]} \cdot \frac{f_{\text{M}^{2+}}}{f_{\text{MO}}}, \quad (1)$$

где a — активность соответствующей частицы, $[\text{M}^{2+}]$, $[\text{MO}]$ — концентрации M^{2+} и MO , а $f_{\text{M}^{2+}}$ — коэффициент активности частицы M^{2+} .

Введем еще валовой коэффициент активности f_{MO}^s , отнесенный к валовой концентрации окисла в диссоциированном и не диссоциированном виде. Тогда активность γ_{MO} окисла MO в расплаве может быть выражена двояким образом:

$$\gamma_{\text{MO}} = [\text{MO}] \cdot f_{\text{MO}} = ([\text{MO}] + [\text{M}^{2+}]) \cdot f_{\text{MO}}^s,$$

откуда

$$\frac{f_{\text{MO}}^s}{f_{\text{MO}}} = \frac{[\text{MO}]}{[\text{MO}] + [\text{M}^{2+}]}. \quad (2)$$

Введя обозначение $K_1 = K \frac{f_{MO}}{f_{M^{2+}}}$, из (1) получим: $[M^{2+}] / [MO] = K_1 / a_{O^{2-}}$.

Тогда из уравнения (2) следует:

$$\frac{f_{MO}^s}{f_{MO}} = \frac{a_{O^{2-}}}{a_{O^{2-}} + K_1} \quad (3)$$

Логарифмируя и дифференцируя (3), получим:

$$\frac{d \ln \frac{f_{MO}^s}{f_{MO}}}{d \ln a_{O^{2-}}} = \frac{K_1}{a_{O^{2-}} + K_1} = \alpha, \quad (4)$$

где α — степень диссоциации окисла: $\alpha = \frac{[M^{2+}]}{[MO] + [M^{2+}]}$.

Для кислотного компонента М аналогично получим

$$\frac{d \ln \frac{f_M^s}{f_M}}{d \ln a_{O^{2-}}} = - \frac{1}{1 + \frac{1}{a_{O^{2-}} \cdot K_1^1}} = -\alpha^1, \quad (5)$$

где степень диссоциации $\alpha^1 = \frac{[MO^{2-}]}{[M] + [MO^{2-}]}$.

При дифференцировании величины K_1 , K_1^1 приняты за постоянные, так как коэффициенты активности f , отнесенные к определенному виду частиц, можно считать независимыми от кислотности среды, как это общепринято для водных растворов. Постоянные, в частности, и f_{MO} и f_M в уравнениях 4 и 5, при переменности f_{MO}^s и f_M^s .

Уравнения (4) и (5) показывают, что при возрастании основности расплава (т. е. при возрастании активности кислородных анионов) валовые коэффициенты активности основных окислов в расплаве возрастают, а кислотных компонентов понижаются, причем этот эффект тем значительнее, чем сильнее основание или кислота, т. е. чем более они ионизированы. Эти уравнения аналогичны тем, которые были ранее выведены для водных растворов ((¹) уравнения 21—24).

Для очень сильных оснований и кислот правая часть уравнений (4) и (5) приближается к единице и, следовательно, валовой коэффициент активности окисла становится пропорциональным активности аниона кислогода:

$$f_{MO}^s \rightarrow a_{O^{2-}} \cdot C \quad (\text{при } \alpha \rightarrow 1; C — \text{постоянная}).$$

Повышение основности расплава посредством растворения в нем добавочного компонента — сильного основания — приведет к повышению активности всех оснований, в особенности более сильных, и к понижению активности кислотных окислов. Это вызовет повышение температур кристаллизации оснований, в особенности более сильных, и понижение их для кислотных окислов. Вследствие этого должны измениться эвтектические и котектические соотношения компонентов расплава. Именно, повышение основности расплава должно расширять поля кристаллизации более сильных оснований и основных соединений за счет менее основных соединений и в особенности за счет кислотных компонентов и их соединений.

Рассмотрим простейшую диаграмму плавления трехкомпонентной системы с минералами — компонентами А, В, С, имеющими близкие точки

плавления (рис. 1). Если, вследствие одинаковой основности компонентов или отсутствия ионизации, кислотноосновное взаимодействие между компонентами не имеет значения, то прибавление третьего компонента не должно влиять на эвтектические соотношения двух других компонентов, т. е. котектические линии каждого двух компонентов должны быть направлены в сторону третьего компонента (линии 1 и эвтектическая точка e^1 рис. 1). Возьмем теперь случай различной основности компонентов. Пусть по основности $C \gg B > A$ и пунктирные линии («изобазы») на рис. 1 соединяют расплавы равной основности (т. е. с равной активностью кислородных катионов). В этом случае прибавление компонента С к эвтектике $A+B$, поскольку оно повышает основность расплава, должно расширять поле кристаллизации минерала В, как более основного, за счет минерала А. Прибавление к эвтектике $B+C$ компонента А раскисляет расплав и поэтому тоже вызывает расширение поля кристаллизации минерала В, как в данном случае менее основного, чем С. Прибавление компонента В к эвтектике $A+C$ при показанном на рис. 1 составе двойной эвтектики e_{AC} понижает основность расплава и поэтому должно расширять поле кристаллизации менее основного минерала А. В результате всех этих изменений тройная эвтектическая точка переместится из e^1 в e^2 , причем расширенным окажется поле кристаллизации среднего по основности минерала-компонента В. Наиболее суженным оказалось поле кристаллизации наиболее отличного по основности минерала-компонента С. Направление котектических линий приблизилось к направлению изобаз, что в особенности заметно для котектических линий, ограничивающих поле наиболее выделяющегося по своей основности компонента-минерала С. Очевидно, что такую же схему диаграммы мы получим и для случая, когда по основности $C \ll B < A$.

Прибавление третьего компонента не вызовет изменения эвтектических соотношений в следующих двух случаях: 1) если прибавление третьего компонента не изменяет основности эвтектического расплава, т. е. если расплав и прибавляемый компонент обладают одинаковой основностью; 2) если минералы эвтектики обладают одинаковой основностью.

Вышеизложенные предположения находят прекрасное подтверждение в экспериментальных диаграммах плавкости силикатных систем. Как одну из более показательных рассмотрим диаграмму системы кремнезем—диопсид—лейцит рис. 2 (6), которая может рассматриваться как угловая часть трехкомпонентной диаграммы $SiO_2 - CaO \cdot MgO - K_2O \cdot Al_2O_3$. Очень сильное расширение поля кристаллизации диопсида сравнительно с простейшей эвтектической схемой может быть объяснено тем, что при очень сильном различии в основности между лейцитом и кремнеземом, диопсид по основности занимает промежуточное между ними положение, подобно компоненту В на рис. 1. Котектические линии лейцит—диопсид и диопсид—тридимит приближаются к параллельности между собою и вероятно с направлением изобаз расплава.

Очень сходны с рассмотренной диаграммой рис. 2 еще две широко известные диаграммы плавкости. Это, во-первых, диаграмма системы кремнезем—диопсид—нефелин/карнегиит (7), которая от рассмотренной отличается заменой лейцита нефелином/карнегиитом.

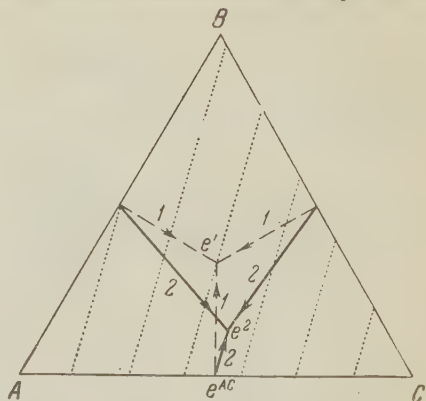


Рис. 1. Простейшая схема трехкомпонентной диаграммы плавкости при отсутствии (1) и при наличии (2) кислотно-основного взаимодействия между компонентами расплава. Пунктиром показаны изобазы

Лейцит и нефелин очевидно близки по основности, и этим обусловлено сходство диаграмм плавкости, с сильно расширенным полем диопсида. Во-вторых, это диаграмма плавкости системы кремнезем — анортит — лейцит⁽⁷⁾, которая отличается от системы рис. 2 заменой диопсида анортитом. По сильно расширенному полю кристаллизации анортита, обусловленному промежуточной (между лейцитом и тридимитом) основностью анортита, эта диаграмма сходна с рис. 2.

В известной диаграмме плавкости системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ характерен наклон котектических линий алюминатов кальция. Обогащение расплава кремнеземом вызывает повышение отношения $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ в котектическом расплаве, т. е. расширяет поле кристаллизации алюмината с более высоким содержанием глинозема. Такой эффект соответствует ряду основности $\text{CaO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$.

Для некоторых диаграмм плавкости систем с весьма отличной основностью компонентов типично преобладание котектических линий с субпараллельным направлением,

Рис. 2. Диаграмма плавкости системы тридимит — диопсид — лейцит (Шейрер и Боуэн⁽⁶⁾).

намечающим направление изобаз расплава (системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$; $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$).

Аналогичные соотношения обнаруживаются и в других экспериментально изученных диаграммах силикатных систем. Рассмотрение с помощью приведенных критериев диаграмм, например собранных в книге Эйтеля⁽⁷⁾, позволяет установить нижеследующий ряд понижающейся основности окислов в расплавах:



Этот ряд соответствует ряду возрастающей электроотрицательности, то есть в общем соответствует таковому в водных растворах.

Из изложенного следует, что изменение щелочности расплава вследствие изменения концентрации добавочных компонентов (в частности, подвижных и летучих компонентов магмы) может коренным образом изменить эвтектические соотношения главных компонентов расплава.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
12 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Коржинский, Геохимия, в. 7 (1956). ² Д. С. Коржинский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 12 (1957). ³ Д. С. Коржинский, ДАН, 122, № 2 (1958). ⁴ Д. С. Коржинский, Вопросы магматизма и металлогении СССР, матер. к 2 Всесоюз. петрографич. совещ., Ташкент, 1958. ⁵ О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 2, Свердловск — Москва, 1954. ⁶ J. F. Schairer, N. L. Bowen, Am. J. Sci., 35 A, 289 (1938). ⁷ W. Eitel, The Physical Chemistry of the Silicates, Chicago, 1954.

И. Н. СЕМАШЕВА

О ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ КАОЛИНИТОВЫХ ГЛИН НА ПРИМЕРЕ АНГРЕНСКОГО БУРОУГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 27 V 1959)

Угольные месторождения часто сопровождаются залежами каолинистых глин, которые обычно контактируют с угольным пластом, залегая его почве, кровле или внутри пласта в виде прослоев. Широкая распространенность каолинистых глин в угленосной толще и тесная пространственная связь их с угольным пластом дают основание считать, что между ними существует также и генетическая связь.

Одной из особенностей Ангренского бурогоугольного месторождения является то, что здесь каолинизированы не только породы угленосной свиты, одновозрастной с угольным пластом, но также и вмещающие их отложения. Таким образом, на Ангренском месторождении присутствуют три разновозрастные толщи каолинизированных пород: 1) эффузивные кварцевые порфиры и их туфы пермского и триасового возраста, подстилающие угленосные отложения; 2) кварц-полевошпатовые песчаники, алевроиты и глины угленосной свиты среднеюрского возраста; 3) эффузивные и осадочные кварц-полевошпатовые породы пестроцветной свиты верхнеюрского — нижнемелового возраста, залегающие на угленосных отложениях.

Мощность угольного пласта на месторождении колеблется в пределах от 10 до 60 м, достигая местами 100 м. Мощность каолинизированных пород различной степени пород в 2—3 раза больше

Для всех трех толщ каолинизированных пород характерна тесная пространственная их связь с угольным пластом, а также близкий химический и минеральный состав глинистых фракций.

Большинство исследователей Ангренского месторождения считают, что процессы каолинизации каждой из трех толщ происходили в разное время, и объясняют их разными причинами. Так, каолинизированные эффузивы — их туфы, подстилающие угольный пласт и угленосные отложения, считают доюрской корой выветривания этих пород. Каолинизация песчаников, алевроитов и глин угленосной свиты связывается с процессами диагенеза угольного пласта. Относительно происхождения каолинитов пестроцветной свиты не существует единого мнения. В. А. Захаревич ⁽¹⁾ считает их продуктами переотложения доюрской коры выветривания. Н. П. Петров ⁽²⁾ относит их к коре выветривания верхнеюрского — нижнемелового времени.

Если исходить из основного положения, что совместное залегание каолинистых глин и угля есть явление закономерное, то для объяснения его необходимо привлекать не совокупность случайных факторов, какими являются в данном случае процессы выветривания, а искать причину, общую для всех угольных месторождений.

Так как на Ангренском месторождении каолинизированы в основном эффузивные породы, генетически не связанные с угольным пластом, но залегающие вблизи от его почвы и кровли, естественно было предположить, что каолинизация их произошла за счет продуктов преобразования орга-

нического вещества угольного пласта. Такое предположение базировалось главным образом на работе Н. М. Страхова (3), установившего огромную роль захороненного органического материала в процессах диагенеза и перераспределения вещества в осадках современных водоемов. В связи с этим мы поставили перед собой цель: на конкретном материале Ангренского бурогоугольного месторождения выяснить реальную возможность подобного процесса.

В настоящее время в литературе укоренились представления о том, что все превращения органического вещества угольного пласта в недрах земной коры совершаются в результате воздействия на него повышенных температур и давления за счет внутренней энергии Земли. Угольный пласт рассматривается как тело, которое пассивно изменяется под воздействием внешних факторов и не оказывает существенного влияния на вмещающие породы.

С. М. Григорьев (4), развивая идеи В. И. Вернадского (5), рассматривает угольный пласт в земной коре, как активное в геохимическом и в энергетическом отношении тело, способное к взаимодействию с вмещающими породами. Предложенные им формулы позволяют производить количественные подсчеты процессов превращения горючих ископаемых.

Разделяя представления С. М. Григорьева, мы произвели подсчет материального и теплового балансов процессов образования ангрено-кисленового угля из растительного вещества. Результаты подсчета показали (табл. 1), что 61% исходного продукта превратился в уголь.

Таблица 1

Наименование пробы	Элементарный состав, %			Выход продуктов, % к растит. вещ. (C ₃₅ H ₅₂ O ₂₄)			Выход продуктов, % к ксилену (C _{52,2} H _{37,6} O _{10,2})			
	C ^r	H ^r	(O+N) ^r	уголь	H ₂ O	CO ₂	уголь	H ₂ O	H ₂	C ₂ O
Фюзено-кисленовый уголь	77	4	19	61	33	6	95	5	—	—
Фюзен	78,4	3,4	18,2	72	25	3	95,5	3,5	1	—
Витрен	75,7	5,6	18,7	60	25	15	110,0	—25*	—	15

* Ксилен, превращаясь в витрен, поглощает воду извне.

Остальное вещество выделилось в виде воды (33%) и углекислого газа (6%). При этом была освобождена энергия, эквивалентная 460 ккал/г.

Для определения количества газообразных продуктов, выделенных органическим веществом после покрытия торфяника кровлей и, следовательно, имевших возможность реагировать как с подстилающими, так и с покрывающими породами, вычитаем из общего их количества продукты, потерянные в стадию торфообразования. Принимая, что стадия торфообразования продолжается до покрытия торфяника кровлей и что исходным продуктом является ксилен, мы подсчитали, что при превращении его в фюзено-кисленовый уголь теряется 5% воды. Расчеты производили, исходя из элементарного состава компонентов и типов угля и принимая, что абсолютная разница в их составе с периода торфообразования и до настоящего времени остается постоянной. После вычитания воды, потерянной при торфообразовании, находим, что после покрытия торфяника кровлей органическим веществом было выделено в окружающие породы на 1 т. угля: воды 480 кг, углекислого газа 95 кг и тепла 450 млн ккал. В пересчете на 1 м² площади Ангренского месторождения (принимая, что средняя мощность угольного пласта равна 40 м и объемный вес угля 1,3) получаем,

то воды выделилось 25 т и углекислого газа 5 т. С этими продуктами была освобождена энергия, равная 22,5 млрд. ккал.

Выделение таких громадных количеств химических продуктов и энергии захороненным органическим материалом объясняется тем, что последний, попадая в новые термодинамические условия, стремится к установлению вмещающими породами энергетического равновесия. Органическое вещество можно рассматривать в этот период как систему, обладающую свободной энергией (⁽⁶⁾ стр. 176 и далее).

Согласно второму принципу термодинамики, избыток энергии системы будет поглощаться средой до выравнивания их энергетических уровней. Переносчиками энергии будут газообразные продукты. Часть выделенной энергии затратится на протекание химических реакций, другая часть — на рекристаллизацию вмещающих пород, которая должна сопровождаться поглощением энергии и приводить к повышению их энтропии.

В. И. Лебедевым установлено, что процесс каолинизации полевых шпатов протекает с поглощением энергии (⁽⁷⁾). Экзотермический эффект обратного процесса оценивается им в 45—65 ккал на г-ат алюминия (⁽⁶⁾, стр. 322), что равно 0,4 ккал на грамм каолинита. Принимая, что процесс каолинизации сопровождается поглощением такого же количества энергии, находим, что выделенной органическим веществом энергии достаточно для каолинизации более 18000 м³ полевого шпата.

Согласно данным, приводимым В. И. Вернадским (⁽⁵⁾), для полной каолинизации 1 м³ ортоклаза или альбита необходимо затратить 200 кг СО₂. Исходя из количества в 5 т углекислого газа, выделенного на каждом квадратном метре Ангреновского месторождения, получаем, что его достаточно для каолинизации толщи ортоклаза или альбита, мощностью 25 м.

Принимая, что полевые шпаты составляют 60% от объема вмещающих пород, а фактически каолинизирована только половина этого количества, находим, что выделенного органическим веществом углекислого газа достаточно для каолинизации полевых шпатов во вмещающих породах, мощностью до 80 м, а тепла — во много раз больше. Так как породы, подстилающие угольный пласт и залегающие в нем, могли быть частично каолинизированы еще в период торфообразования за счет продуктов полного азложения некоторой части органического материала, заключаем, что необходимые и достаточные условия для каолинизации вмещающих пород имели место в самом месторождении и нет оснований привлекать для объяснения этого явления факторы, не связанные с углеобразованием.

Из сказанного ясно, что процесс каолинизации вмещающих пород лимитируется поступлением в них углекислого газа. Как видно из табл. 1, количество последнего зависит от петрографического состава угля. Так, битуминозный, в процессе своего образования, выделяет гораздо больше углекислого газа, чем фюзен. Однако в первом случае практически все его количество теряется органическим веществом в стадию торфообразования, во втором время как фюзен начинает выделять его только после покрытия торфяника кровлей. Отсюда вытекает, что при фюзено-ксиленовом составе угля возможна каолинизация как пород почвы, так и кровли, — в случае же преобладания в угле гелифицированных компонентов наиболее вероятна каолинизация пород почвы и прослоев в угле.

Наличие связи между углеобразовательным процессом и каолинизацией вмещающих пород позволяет определить продолжительность этих процессов. Так как на Ангреновском месторождении породы верхнемелового оолита, с несогласием залегающие на отложениях пестроцветной свиты, не затронуты процессами каолинизации, считаем, что активное выделение органическим веществом газообразных продуктов закончилось к началу верхнемелового времени. Следовательно, к этому времени закончились процессы диагенетических изменений органического вещества и завершилось превращение торфа в уголь.

Полученный на примере Ангренского месторождения материал позволяет рассматривать каолинизированные породы как реакционную кайму образовавшуюся в результате воздействия продуктов разложения органического материала на вмещающие угольный пласт породы.

Институт химии
Академии наук УзССР

Поступило
20 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Захаревич, Тр. Гос. союзн. геол.-разв. треста, в. 1, 1950. ² А. М. Акрамходжаев, Н. П. Петров, Сборн. К литологии мезозойских отложений Узбекистана, Изд. АН УзССР, 1958. ³ Н. М. Страхов, Сборн. Образование осадков в современных водоемах, Изд. АН СССР, 1954. ⁴ С. М. Григорьев, О процессах образования и свойствах горючих ископаемых, Изд. АН СССР, 1954. ⁵ В. И. Вернадский, Очерки геохимии, М.—Л. 1934. ⁶ В. И. Лебедев, Основы энергетического анализа геохимических процессов, Л., 1958. ⁷ В. И. Лебедев, ДАН, 51, № 1 (1946).

Л. В. АХАБАДЗЕ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ЗАЖИВЛЕНИИ ПОВРЕЖДЕННОГО МИОКАРДА У КРЫС

[(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 9 III 1959).]

В предыдущем сообщении⁽²⁾ были описаны гистологические изменения, происходящие в миокарде крыс после его повреждения. В данной работе исследуется распределение дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) в ходе процесса заживления миокарда. Вопросами распределения и обмена ДНК в различных тканях занимаются давно^(4, 5, 7, 8). Процессы роста, размножения клеток и регенерации всегда сопровождаются увеличением содержания ДНК в тканях. Суммарное содержание ДНК является важным показателем процессов роста фибробластов^(6, 10), лейкоцитов⁽¹⁰⁾ и тканей различных органов⁽³⁾. Общее содержание ДНК в печени служит показателем ее регенерации. В быстрой фазе роста регенерирующей печени вскоре после гепатектомии содержание ДНК в пересчете на ядро становится выше нормы; в течение некоторого времени количество ДНК нарастает быстрее, чем число клеток, затем, в тот момент, когда восстанавливается исходное содержание ДНК во всех клетках печени, прирост ее прекращается⁽¹⁵⁾.

Опыт был поставлен на 22 взрослых самцах белых крыс. В области левого желудочка миокард повреждали путем электродиатермокоагуляции по нашей прежней методике⁽²⁾. Животных забивали от 1 до 45 дня после операции, объекты фиксировали в жидкости Ценкера и заливали в парафин. После 5-минутного гидролиза в 1 N HCl срезы обрабатывали реактивом Шиффа по стандартной методике^(13, 14). Контрольные срезы гидролизу не подвергались. После проведения реакции на ДНК производилась докраска светлым зеленым. Через 1 день после операции область повреждения представляет собой конус коагулированных тканей, обращенный вершиной к эндокарду и состоящий из остатков некротизированных мышечных волокон и сети фибрина, сильно инфильтрированных эритроцитами и единичными сегментированными лейкоцитами. В мышечной ткани, меньше затронутой повреждением, видны следы или тени мышечных ядер. Иногда слабо фиолетовый хроматин таких ядер сдвинут к одному из краев ядра, остальная часть ядра выглядит пустой. Около коагулированных мышечных волокон встречаются группы или небольшие цепочки округлых глыбок, дающих темно-фиолетовое окрашивание по Фельгену. Здесь же много дегенеративных ядер и распадающихся зернистых нейтрофилов. По распределению ДНК дегенеративные ядра можно разделить на две противоположные группы: первую — с очень бледным, еле заметным хроматином, вторую — с интенсивной реакцией на ДНК. Ядра второй группы большей частью представлены небольшими круглыми глыбками или бесформенными образованиями. Стягивающиеся к месту повреждения ядра нейтрофилов имеют очень плотный, грубо структурированный хроматин.

Через 2 дня после операции очаг повреждения начинает отграничиваться от неповрежденных мышц валом, состоящим из сегментированных лейкоцитов, ядра которых часто распадаются на фрагменты, дающие такую же интенсивно фиолетовую окраску, как и неповрежденные ядра нейтрофилов. В этом же пограничном поясе, кроме нейтрофилов, встречаются лимфоциты с плотным небольшим круглым ядром и полибласты, ядра которых дают слабую реакцию на ДНК. В полиблестах глыбки хроматина разбросаны по

всему ядру, иногда в центре или с краю они собираются, образуя сгусток хроматина (рис. 1а). Мышцы краевой зоны в основном лишены исчерченности. В саркоплазме таких волокон кроме обычных мышечных ядер, с очень бледным хроматином, диффузно распыленным по всему ядру, и одним или несколькими ядрышками, не дающими реакции на ДНК, встречаются миоцитарные ядра (¹). Хроматин миоцитов типично концентрируется в виде продольной зубчатой полоски, дающей интенсивную реакцию на ДНК; по длинной оси ядра, от полоски к периферии ядра, отходят тонкие тяжи; самые периферические участки ядра реакции на ДНК не дают. В мышечных волокнах краевой зоны можно найти миоциты на различных стадиях образования зубчатой полоски, начиная от неясно очерченной бледно-фиолетовой, до типично выраженной, дающей интенсивную реакцию на ДНК (рис. 1б). Культи мышц краевой зоны окружены большим количеством сегментированных лейкоцитов, многие ядра которых распадаются на отдельные фрагменты, и лимфоцитами. По строению, плотности и интенсивности реакции хроматина на ДНК ядра лимфоцитов очень сходны с распадающимися на фрагменты ядрами нейтрофилов. Такое сходство описано в литературе (¹¹, ¹⁷).

Через 4 дня после операции зона некроза отграничена от неповрежденных мышц хорошо сформированным гистиоцитарным валом, основную массу которого составляют гистиоциты, фибробласты и небольшое количество нейтрофилов (рис. 2а). Зона некроза уже не представляет собой области, совершенно лишенной клеточных элементов. Кроме громадного количества эритроцитов и нейтрофилов, подвергающихся глубокому распаду, в эту область начинают проникать гистиоциты. Ядра этих клеток меньше, чем у фибробластов, и богаче хроматином, который в виде глыбок неправильной формы разбросан по всему ядру. Иногда ядра гистиоцитов принимают бобовидную форму. Около распадающихся нейтрофилов находится много лимфоцитов с небольшим круглым ядром, богатым хроматином, дающим интенсивную реакцию на ДНК. Ядра мышц и клеток соединительной ткани в краевой и центральной зонах несколько больше ядер таких же клеток в зонах, более удаленных от очага повреждения, а реакция на ДНК в них менее интенсивная.

Через 5 дней после операции никаких существенных изменений в поврежденном миокарде по сравнению с предыдущим сроком не происходит, кроме незначительного уплотнения гистиоцитарного вала.

В последующие сроки, начиная с 7 дня после операции, видно разрастание соединительной ткани, захватывающее не только периферию, но и центр очага повреждения. В центре очага повреждения сохраняются остатки распадающихся мышечных волокон, лишенных мышечных ядер и прорастающих соединительной тканью, и встречаются единичные миобласты. Вытянутые или округлые ядра клеток соединительной ткани богаты хроматином,— это в основном полибласты (рис. 2в). Под эпикардом, утолщенным и сильно инфильтрированным элементами белой крови, в основном лимфоцитами, часто встречаются отдельные клетки или целые группы клеток, накапливающих в цитоплазме желто-бурый гемосидерин (¹). Ядра этих клеток имеют довольно плотный хроматин, собранный в глыбки неправильной формы,— это макрофаги, фагоцитирующие полибласты. Культи мышц краевой зоны, имеющие хорошо выраженные ядра с мелко распыленным хроматином и одним или двумя ядрышками, окутаны соединительной тканью, в основном полибластами и фибробластами, имеющими ядра, по распределению хроматина довольно похожие на мышечные, но несколько меньшего размера (рис. 2б). Миоциты встречаются очень редко. В краевой зоне и ближе к центру нередко можно наблюдать amitosis клеток соединительной ткани. Митотические фигуры встречаются реже.

Через 10 дней после операции почти весь очаг повреждения заполнен грануляционной тканью, лишь в центре его имеются незначительные остатки старых мышц, плотно сжатых грануляциями. По величине ядер и по ха-

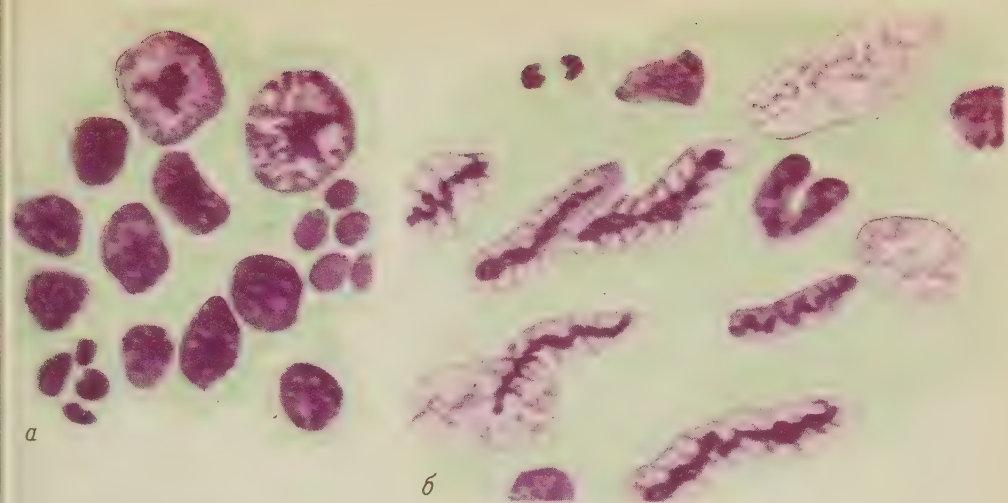


Рис.1

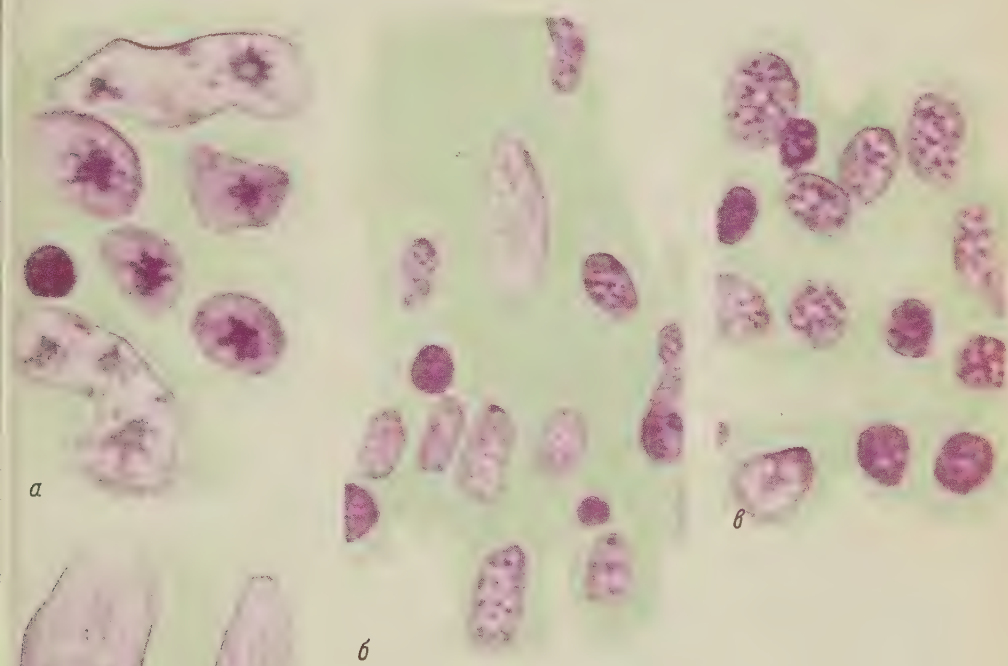


Рис.2

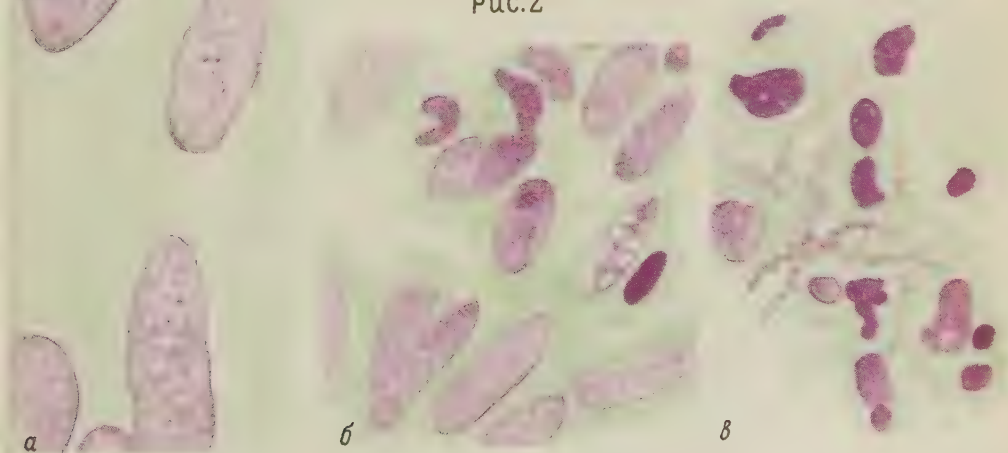


Рис.3

ктеру распределения в них хроматина клетки грануляционной ткани делятся на две группы: 1) клетки, расположенные по периферии грануляций, крупными ядрами, бедными хроматином, в основном равномерно распыленным по всему ядру и иногда концентрирующимся в небольшие глыбки; 2) клетки, расположенные вблизи эпикарда, с мелкими круглыми или веретеновидными ядрами, имеющими плотный хроматин и дающими с фуксинсернистой кислотой ярко-фиолетовое окрашивание. В зоне грануляций встречается очень много миоцитарных ядер — и очень крупных, и небольших. Иногда около культей старых мышц, а чаще в зоне грануляций, можно видеть цепочки из нескольких клеток с крупными ядрами, слегка вытянутыми, заполненными тонко распыленным хроматином. Это миобласты, собирающиеся в цепочки. Их ядра больше, чем ядра фибробластов, и несколько больше мышечных ядер; ядрышек в кариоплазме не наблюдается (рис. 3а). В краевой зоне, помимо мышечных волокон, острыми концами входящих в грануляционную ткань и теряющихся в ней, иногда встречаются мышечные волокна, оканчивающиеся колбовидными вздутиями, которые часто вакуолизируются, а иногда сохраняют поперечную исчерченность. Наряду с клетками соединительной ткани, окружающими культю мышечных волокон, здесь же находятся свободные мышечные ядра.

Через 13 дней после операции значительных изменений в поврежденной области не происходит. Миобласты и цепочки миобластов, обнаруженные через 10 дней после операции, сохраняются и сильно сжимаются уплотняющейся соединительной тканью.

Через 17 дней после операции дефект сплошь заполнен созревающей соединительной тканью, представленной в основном фибробластами, имеющими ядра нежно-фиолетового цвета с равномерно мелкораспыленным хроматином, и меньшим количеством блуждающих клеток в покое, хроматин которых более плотен, чем в ядрах фибробластов. Кроме этих клеток, в зоне повреждения встречаются группы клеток, накапливающих гемосидерин. Для этого срока характерно, что ДНК выявляется не только в ядрах клеток тканей, но и в промежуточном веществе соединительной ткани. Кроме обычного зеленого цвета, в который окрашивается цитоплазма, в центральной зоне повреждения на зеленый цвет накладывается нежно-фиолетовый фон. Можно предположить, что этот фон дают эластические волокна, которые к этому времени обильно прорастают соединительную ткань. Известно, что эластические волокна прочно удерживают плазмаль, не вымывающийся спиртом и дающий с фуксинсернистой кислотой фиолетовое окрашивание. Можно также предположить, что в результате распада большого количества ядер дезоксирибонуклеиновая кислота оказалась лежащей вне ядерных оболочек. Через 20 дней после операции в зоне повреждения происходит дальнейшее созревание соединительной ткани. Хроматин ядер уплотняется и дает более яркую реакцию на ДНК, чем в более ранние сроки; ядра уменьшаются в размерах. Миоциты отсутствуют как в центральной, так и в краевой зонах. В центре зоны повреждения выявляется нежно-фиолетовый фон, как и в 17 день после операции. Мышечные волокна краевой зоны часто подвергаются расщеплению. Иногда на конце расщепившегося волокна можно видеть несколько близко расположенных мышечных ядер.

Через 25 дней после операции около эпикарда начинает формироваться рубцевая ткань, которая является характерным признаком хорошо сформировавшегося рубца. В центре очага повреждения много дегенерирующих ядер и их обломков, дающих ярко-фиолетовое окрашивание с фуксинсернистой кислотой (рис. 3в). Миоцитов в краевой зоне и в центре очага мало, довольно много клеток, фагоцитирующих гемосидерин или остатки дегенеративных масс. В центре зоны повреждения и недалеко от культей мышечных волокон можно видеть отдельные волокна с очень крупными ядрами, имеющими бледно-фиолетовый хроматин, образующий ажурную точку, — это молодые мышечные волокна. Их немного, и они как бы впаяны в рубцовую ткань.

В самые поздние сроки, через 30—45 дней после операции, происходит дальнейшее уплотнение рубцовой ткани в центре и разрыхление около эпикарда, где клетки располагаются очень редко. В зоне повреждения встречаются очень мелкие ядра с плотным хроматином и такие же небольшие ядра в которых хроматин очень слабо фиолетовый; возможно, это не ядра, а остатки после дегенерации. Нежно-фиолетовый фон в промежутках между клетками сохраняется. Около крупного сосуда среди соединительной ткани лежит пучок мышц, состоящий из нескольких довольно тонких волокон, имеющих типичные мышечные ядра. Следовательно, молодые мышечные волокна сохраняются до 45 дней после операции.

Распад новообразованных мышечных волокон в настоящей работе не был полностью прослежен, так как конечный срок фиксации через 45 дней после операции не дает возможности исследовать этот процесс. Каждая из 3 упомянутых морфологических стадий в процессе заживления поврежденного миокарда характеризуется качественными изменениями в содержании и распределении ДНК. На первой стадии в самом центре зоны повреждения ДНК вообще не наблюдается, так как в этой области не сохраняется никаких клеток. На второй стадии обнаруживается различное распределение ДНК в ядрах одного и того же типа, но находящихся в центре и на периферии очага повреждения. Ядра центральной части небольшие и имеют плотный хроматин, дающий с фуксинсернистой кислотой темно-фиолетовое окрашивание (рис. 3в). Ядра, лежащие ближе к культиям мышечных волокон большего размера, и хроматин в них окрашен светлее (рис. 3б). Возможно это различие объясняется тем, что клетки центральной части очага повреждения созревают быстрее, чем лежащие ближе к периферии. Если бы клетки одного и того же типа имели одинаковую величину и хроматин различной плотности, можно было бы думать о количественном уменьшении или увеличении его. Здесь же, по-видимому, происходит уплотнение хроматина за счет уменьшения размеров ядра. Наличие нежно-фиолетового фона, который появляется через 17 дней после операции в промежутках между клетками и сохраняется до 45 дня, можно объяснить, с одной стороны, присутствием эластических волокон, которые, по данным ряда авторов^(12, 13, 15), прочно удерживают плазмаль и дают с фуксинсернистой кислотой фиолетовое окрашивание; с другой стороны — тем, что массовое разрушение ядер происходящее в центральной части очага повреждения, приводит к высвобождению ядерного вещества. То обстоятельство, что этот фон держится длительное время (с 17 до 45 дня после операции), заставляет считать более вероятным первое предположение, не исключая, однако, и второго. Возможно, что оба эти процесса идут независимо один от другого.

Поступило
6 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

В. М. СКЛЯДНЕВА

ИННЕРВАЦИЯ ХРЯЩЕВЫХ ПЛАСТИНОК БРОНХОВ У СОБАКИ*(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 28 V 1959)*

Вопросу иннервации хрящевой ткани посвящено очень мало исследований, что в значительной степени зависит от трудностей импрегнции и окраски в ней нервных элементов. Существует даже мнение, что нервные волокна по мере проникания в глубину хряща теряют способность импрегнироваться⁽¹⁾.

В литературе имеются данные только об иннервации надхрящницы и хрящевой ткани носовой перегородки и хрящевых колец трахеи у человека и различных животных на разных стадиях развития⁽¹⁾ и хрящевой ткани коленного сустава у крыс⁽²⁾. В обеих работах проникания нервных волокон в глубину хряща не обнаружено.

Настоящая работа посвящена изучению иннервации хрящевых пластинок бронхов у собак, которая до настоящего времени никем не была исследована.

Легочная ткань с продольными и частично поперечными срезами бронхов импрегнировалась серебром по Кахаль — Фаворскому и Бильшовскому — Грос в модификации Рассказовой; последняя методика дала наилучшие результаты. Кроме того, материал окрашивался по Шпильмейеру, Нисслю и гематоксилин-эозином. Этими же методиками была исследована иннервация хрящевых пластинок бронхов у человека и некоторых млекопитающих (кошка, крыса, кролик). При этом удалось импрегнировать нервные волокна и стволики только в надхрящнице, но в меньшем количестве, чем у собак.

У собак хрящевые пластинки имеются в стенке бронхов среднего и крупного калибра. Они находятся в подслизистой оболочке, снаружи от гладкой мускулатуры и располагаются по окружности стенки бронха на некотором расстоянии друг от друга, иногда в виде двух концентрических слоев.

Хрящевые пластинки бронхов получают очень обильную иннервацию. Проникающие со всех сторон в надхрящницу различного калибра нервные стволики обычно образуются в результате деления более крупных нервов на уровне хрящевых пластинок и принадлежат субхондральному сплетению (рис. 1). В основном они содержат тонкие нервные волокна. Наряду с нервными стволиками в надхрящнице встречаются одиночные нервные волокна, отделившиеся от последних. Они прослеживаются на большом протяжении; местами, петлеобразно извиваясь, они образуют по своему ходу клубки.

В более глубоких слоях надхрящницы, особенно в крупных хрящевых пластинках, удается проследить довольно длинные и толстые нервные стволики. Они содержат в срезе до 8—15 нервных волокон и располагаются вдоль края хрящевой пластинки, на границе основного вещества хряща и надхрящницы. По их ходу у собак удалось обнаружить небольшие скопления нервных клеток, большинство которых представляет мультиполярные элементы (см. рис. 1).

Часть нервных стволиков и отдельных нервных волокон в основном в веществе хряща располагается непосредственно между его клетками. Другие

нервные волокна и стволики идут в соединительнотканых канальцах, пронизывающих хрящевые пластинки.

В поверхностных слоях основного вещества хрящевых пластинок бронхов собак встречаются нервные стволики различного калибра. Они нередко прослеживаются на значительном протяжении, несколько извиваются по своему ходу и образуют сплетения. Иногда наблюдается деление этих нервных стволиков. Некоторые ответвления разделившихся стволиков, немного углубившись в основное вещество хряща, могут затем дугообразно поворачивать к поверхностным слоям его, выходя за пределы хрящевой пластинки. Они прослеживаются далеко в подслизистом слое или в соединительнотканых прослойках между мышечными пучками гладкой мускулатуры бронхов.

В глубоких слоях основного вещества хрящевых пластинок, непосредственно между его клетками, проходят только тонкие нервные стволики, нередко состоящие из двух нервных волокон, и одиночные нервные волокна, обычно тонкого калибра (рис. 2). Последние на разных уровнях основного вещества проходят зигзагообразно между его клетками. В глубоких слоях хрящевых пластинок встречаются и делящиеся нервные волокна. На рис. 3 показано тонкое нервное волокно, разделившееся под углом на два более тонких. На месте его деления видна пластинка треугольной формы. Одна терминальная веточка достигает надхрящницы; в ней она зигзагообразно проходит некоторое расстояние и возвращается обратно в основное вещество хряща. Другая ветвь уходит за пределы хрящевой пластинки и прослеживается далеко в подслизистом слое.

Тонкие нервные волокна в основном веществе хряща не всегда идут одиночно, — иногда их сопровождают вплотную идущие еще более тонкие волоконца, которые обычно бледнее импрегнируются. Такие парные волокна напоминают микропучки, описанные в пульпе зуба (3).

В крупных хрящевых пластинках встречаются соединительнотканые канальцы, подобные тем, которые описаны в хрящах носовой перегородки и трахеи (1). Они обычно пронизывают их толщу и идут более или менее прямолинейно. В этих соединительнотканых канальцах, как в кабеле, располагаются или одиночные нервные волокна, или нервные стволики (рис. 4a). Проникание нервных волокон из канальцев в основное вещество хряща не было обнаружено. Встречаются также сосудисто-нервные канальцы, в которых кроме нервных волокон или стволиков находятся и кровеносные сосуды (рис. 4б). В них нервные стволики или отдельные нервные волокна располагаются параллельно кровеносному сосуду и идут между стенкой последнего и стенкой соединительнотканного канальца.

Из приведенных данных видно, что не только надхрящница, но и основное вещество хрящевых пластинок бронхов собаки содержит довольно много нервных волокон. Часть из них располагается непосредственно в основном веществе хряща, где некоторые волокна делятся до терминальных разветвлений. Другая — находится в соединительнотканых канальцах, пронизывающих толщу хрящевых пластинок.

Институт экспериментальной медицины
Академии медицинских наук СССР
Научно-исследовательская лаборатория
Министерства здравоохранения БССР

Поступило
25 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. И. З а з ы б и н, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 21, № 3, 327 (1939). ² P ř e m y s l P o l á š e k, Českosl. morfol., 3 (1955). ³ П. Я. Г е р к е, Вопросы морфологии и физиологии, 3, Тр. Инст. эксп. мед. АН ЛатвССР, 17 (1958).

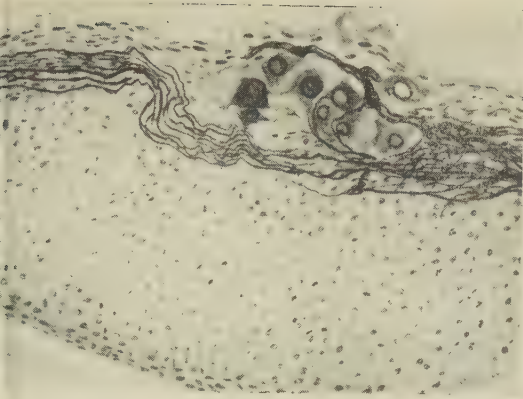


Рис. 1. Скопление нервных клеток в надхрящнице хрящевой пластинки бронха у собаки. Бильшовский — Грос в модификации Рассказовой. Ок. 10, об. 40×

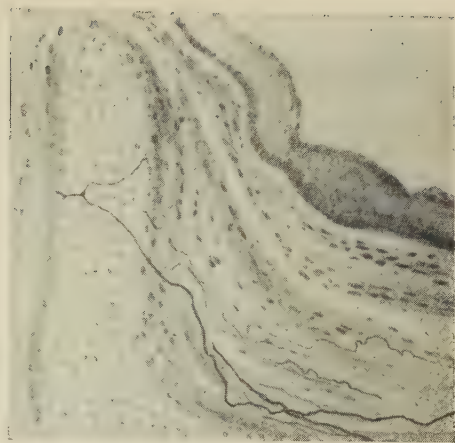


Рис. 3. Делящееся нервное волокно в толще хрящевой пластинки бронха у собаки. Бильшовский — Грос в модификации Рассказовой. Ок. 10, об. 40×

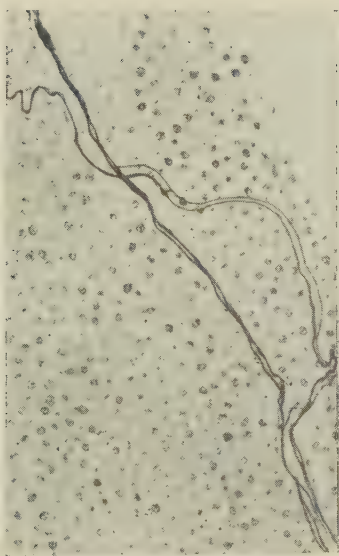


Рис. 2. Тонкие нервные стволы в основном веществе хряща. Бильшовский — Грос в модификации Рассказовой. Ок. 15, об. 40×

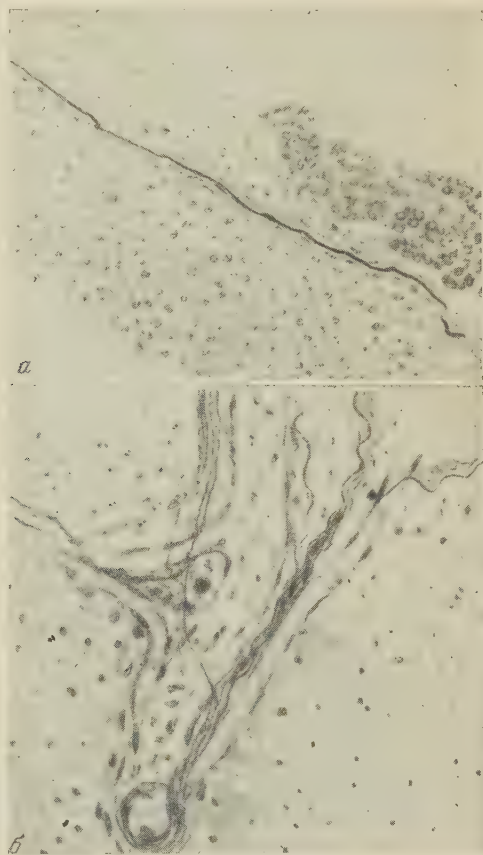


Рис. 4. Нервное волокно в соединительнотканном канальце (а) и сосудисто-нервный каналец (б) в толще хрящевой пластинки бронха собаки. Бильшовский — Грос в модификации Рассказовой. Ок. 10, об. 40×

Ю. Я. КЕРКИС, Г. М. РОНИЧЕВСКАЯ и Ю. М. РУКАВИШНИКОВ

**О ЦИТОГЕНЕТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ МАЛЫХ ДОЗ
ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ У МЛЕКОПИТАЮЩИХ***(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 28 V 1959)*

Вопрос о действии малых доз ионизирующей радиации на наследственность высших организмов, включая человека, приобретает все большее значение.

Целью настоящего исследования является установление глубины изменений, происходящих в хромосомном аппарате при воздействии малых доз рентгеновских лучей на половые клетки морской свинки. Из общего числа возникающих под влиянием радиации различных типов изменений наследственного аппарата значительную долю составляют хромосомные перестройки. В настоящем исследовании в качестве критерия эффективности малых доз радиации принята частота возникновения хромосомных перестроек в сперматогониях. Выражением хромосомных перестроек являются мосты и фрагменты хромосом, учитываемые в анафазах митозов.

При выборе дозы для облучения авторы руководствовались желательностью установить возможную минимальную эффективную дозу. В настоящей работе исследован цитологический эффект дозы в 4 г.

Для опытов использовались молодые половозрелые самцы морских свинок. Животные облучались в картонных коробках аппаратом УРД-110 К-4 при напряжении 80 кв, силе тока 4 ма, с алюминиевым фильмом 1 мм, на расстоянии 85 см от антикатада. Длительность освещения составляла при этих условиях 60 сек. Дозиметрия производилась с помощью конденсаторных дозиметров КИД-1 и ДКЗ-1, показания которых были идентичными. Перед облучением каждой группы животных физическая доза радиации на поверхности тела животного измерялась 10 раз. Отклонения варианта измерений на разных камерах дозиметра всегда оказывались за пределами точности дозиметра КИД-1, составляющей $\pm 0,02$ г. Правильность градуировки шкалы прибора непосредственно перед измерениями проверялась эталоном. Для большей уверенности в идентичности доз, полученных разными животными, свинки облучались одновременно по четыре.

Семенники фиксировались жидкостью Карнуа через 1; 3; 6; 30 и 60 суток после облучения. Окраска производилась уксуснокислым кармином по методу Пайнтера. Для каждого срока фиксации бралось по одному семеннику от двух животных. Для получения контрольного материала было проперировано пять свинок. По каждому сроку фиксации исследовалось от 800 до 1000 анафаз или ранних телофаз, так как возникающие под влиянием радиации хромосомные перестройки особенно легко и отчетливо обнаруживаются на этих стадиях митоза. Во избежание субъективных ошибок при просмотре материала подсчет митозов на всех препаратах производился двумя лицами.

Результаты исследования. Исследованы семенники от 20 животных, облученных дозой 4 г. В качестве контроля использовано пять семенников от пяти животных, причем четыре из них после полного выздоровления от односторонней кастрации были подвергнуты облучению и

исследовались в опытных сериях. Таким образом, эти четыре свинки служили идеальным контролем, так как частоты хромосомных перестроек в норме и после воздействия радиации были в этом случае изучены на одних и тех же животных.

Как видно из табл. 1, в норме у морских свинок частота измененных анафаз составляет в среднем 0,88% (с колебаниями у отдельных животных от 0,6 до 1,4%). Наиболее часто встречаются анафазы с единичными хромосомными мостами (рис. 1а, б), митозы с несколькими хромосомными мостами крайне редки; ацентрических фрагментов среди 2556 просмотренных контрольных анафаз обнаружено не было ни одного.

Таблица 1

Соотношение нормальных и измененных анафаз в сперматогониях свинок

Сутки после облучения	Общее число просмотр. анафаз	Число норм. анафаз	Число измененных анафаз		С фрагментацией хромосом	Всего в % к общему числу просмотр. анафаз
			с хромосом. мостами	с хроматид. мостами		
Контрольные животные						
—	2556	2532	22	2	—	0,88
Облученные животные						
1-е	864	765	78	10	11	11,4
3-и	997	911	90	13	—	10,3
3-и	1029	931	78	20	—	9,5
30-е	1069	985	60	24	—	7,8
60-е	1043	988	35	20	—	5,3

личину в контроле (0,88%). Наиболее частым типом нарушения хромосомного аппарата являются разрывы хромосом, приводящие к образованию хромосомных и хроматидных мостов (рис. 1а, б, г). Иногда одновременно происходит образование ацентрических фрагментов хромосом (рис. 1в). Реже образуются хроматидные мосты. Наряду с одиночными мостами часто встречаются множественные мосты — до 4 и более в одной анафазе (рис. 1д). Такие множественные мосты свидетельствуют о глубоких и, по-видимому, летальных для клетки нарушениях ядерного аппарата, вследствие чего они исчезают через короткие сроки после облучения.

Изложенный выше материал свидетельствует о наличии высокой чувствительности хромосомного аппарата морских свинок к рентгеновским лучам. Интересно отметить, что, по данным Андреуса (1), морская свинка является наиболее чувствительной, по сравнению с другими грызунами, и к очень высоким дозам рентгеновых лучей, порядка десятков тысяч рентгенов.

Как это видно из табл. 1, значительное число таких перестроек может быть обнаружено даже через 2 мес. после облучения. Г. Г. Тиняков и М. А. Арсеньева (2) обнаружили хромосомные перестройки в половых клетках обезьян через два года после воздействия радиации. Наши данные показывают, что у морских свинок нарушения, возникающие после облучения дозами в несколько рентгенов, могут сохраняться на значительную часть периода половой активности. По данным Тинякова и Арсеньевой, изучавших радиочувствительность половых клеток обезьян и мышей к дозам 150 и 400 г, наследственные структуры у обезьяны значительно чувствительнее к радиации, чем у мышей. По данным этих авторов, у одной из обезьян, облученных дозой 400 г, на 11 день после воздействия было обнаружено 13,94% половых клеток с хромосомными перестройками, т. е. примерно такое же количество, которое было обнаружено нами у морской свинки при воздействии энергией в 4 г (11,4% в 1 сутки после облучения, 10,3% на 3 сутки и 9,5% на 6 сутки). Это показывает, что цитогенетическая радиочувствительность морских свинок во много раз превышает таковую обезьян (*Macaca mulatta*).

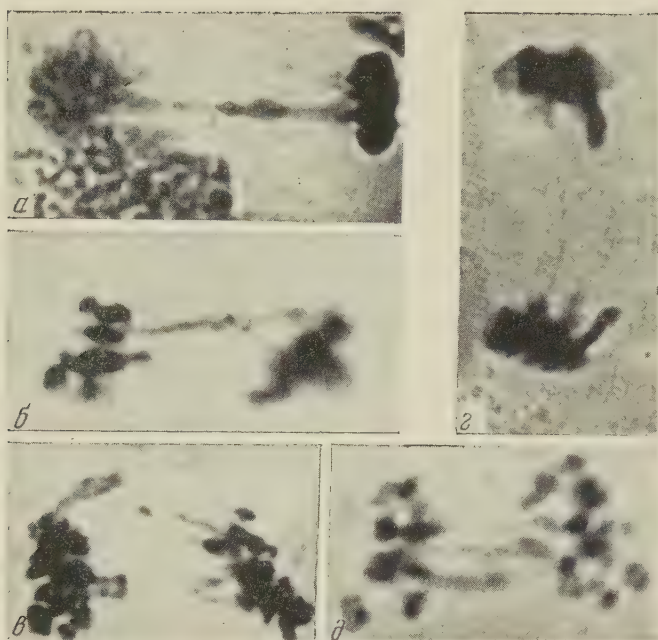


Рис. 1. Хромосомные перестройки в сперматогониях морской свинки, облученной дозой 4 г. а, б — одиночный хромосомный мост; в — фрагментация хромосом; г — хроматидный мост; д — множественные хромосомные мосты. 1750X

Таким образом, весьма вероятно существование значительных различий в цитогенетической радиочувствительности у разных видов млекопитающих. Выявленная нами исключительно высокая цитогенетическая радиочувствительность морской свинки к малым дозам хорошо согласуется с данными Андреуса⁽¹⁾ по сравнительной радиочувствительности грызунов высоким дозам. Все эти факты говорят о том, что цитогенетический эффект радиации зависит не только от величины дозы, но и от физиологических особенностей облучаемого организма^(3, 4).

Используя данные Г. Г. Тинякова и М. А. Арсеньевой⁽²⁾, Н. П. Дубинин⁽⁵⁾ пересмотрел вопрос о величине дозы ионизирующей энергии, удваивающей частоту мутаций у человека, и уточнил генетический эффект повышения фона радиоактивности на Земле; в первую очередь от испытаний ядерного оружия. Материалы, полученные в настоящем исследовании, требуют извертывания работ для более детального изучения радиочувствительности наследственных структур человека. Одним из возможных путей в этом направлении может явиться качественный и количественный анализ последствий от воздействия ионизирующих излучений на ядра клеток в культурах тканей человека.

Институт цитологии и генетики
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступило
17 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. L. Andrews, Radiation Res., 9, 4 (1958). ² Г. Г. Тиняков, М. А. Арсеньева, ДАН, 122, № 2, 589 (1958). ³ Ю. Я. Керкис, Усп. совр. биол., 12, 1, 43 (1940). ⁴ Н. П. Дубинин, Бот. журн., 21, 8, 1093 (1958). ⁵ Н. П. Дубинин, ДАН, 122, № 4, 713 (1958).

Ф. Л. ЛЕЙТЕС

ВЛИЯНИЕ АЛЬФА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЛИФЕРАТИВНУЮ ФУНКЦИЮ ЭПИДЕРМИСА

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 15 IV 1959)

1953 г. В. Г. Гаршин и М. А. Захарьевская⁽¹⁾ впервые показали, что эпителий, стимулированный к пролиферации, оказывается как бы нечувствительным к действию высоких доз рентгеновского излучения и обнаруживает выраженную пролиферацию при отсутствии характерных дистрофических изменений. Опыты этих авторов проводились на коже ушей кроликов. Дозы рентгеновского излучения колебались от 1800 до 3600 г. В качестве стимуляторов пролиферации эпидермиса использовался краситель шарлахрот, вводившийся под кожу в насыщенном растворе.

Данные Гаршина и Захарьевской вызвали большой интерес исследователей. Они оказались противоречащими закону Бергонье и Трибондо⁽¹⁰⁾, согласно которому ткани с выраженными пролиферативными тенденциями являются особо чувствительными к действию ионизирующего излучения, так что лучевое повреждение в них развивается с большой интенсивностью. Л. В. Фунштейн^(2, 3), З. И. Крюкова^(4, 5), И. Ф. Приживойт⁽⁶⁾ и др. повторили эти эксперименты, используя в качестве стимуляторов пролиферации эпидермиса экстракт нафталанской нефти, озокерит, желтый парафин и другие вещества. В результате этих исследований были подтверждены и уточнены данные Гаршина и Захарьевской. Полученные ими закономерности оказались действительными также для γ -излучения радиоактивного кобальта и β -излучения радиоактивных фосфора и стронция. В связи с этим представляло интерес выяснить, как действует в аналогичных условиях α -излучение. По совету проф. Л. В. Фунштейна нами было поставлено соответствующее экспериментальное исследование.

Опыты проводились на 17 кроликах весом 2,0—2,5 кг, которым на выстриженную кожу в области спины накладывались однократно так называемые радиоактивные повязки, содержащие продукты распада торона — торий В, торий С, торий C^1 и торий C^{11} . Эти радиоактивные изотопы испускают, помимо α -лучей, также β - и γ -лучи, однако подсчитано⁽⁷⁻⁹⁾, что основную роль в их действии играют α -лучи, на долю которых приходится около 90% поглощаемой тканями энергии излучения. Наши предшествующие работы⁽¹⁰⁾ показали, что изотопы, входящие в состав «радиоактивных повязок», не проникают в ткань кожи, т. е. при этом имеет место лишь внешнее облучение.

Повязки размером 5,5 см накладывались на 20 час. Количество изотопа на аппликаторе колебалось от 0,06 до 6 μCi на 1 см², что приблизительно соответствует интегральным поглощенным дозам излучения от 340 до 28300 г/рад. Животным производились биопсии кожи в облученных и симметричных контрольных участках. В течение первой недели опыта биопсии брались ежедневно, в дальнейшем — один раз в 3—4 дня. Гистологическое исследование кожи проводилось с помощью окрасок гематоксилин-эозином, по Ван-Гизону, железным гематоксилином Гейденгайна. Часть животных забивалась в сроки от 1 дня опыта до 3—4 мес. после его начала с последующим гистологическим исследованием кожи и внутренних органов.

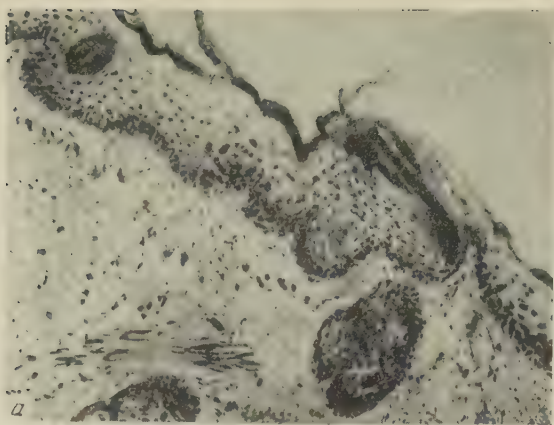


Рис. 1. *a* — Разрастание эпидермиса и фолликулярного эпителия при стимуляции их проферации. Видно значительное утолщение слоя эпидермиса. Ок. 7, об. 8×; *b* — то же



Рис. 2. Бурное развитие лучевого повреждения в α -облученном и стимулированном эпидермисе. Видны резкая дискомплексация и полиморфизм клеток эпидермиса, картины набухания и пикноза ядер и т. д.

I серия опытов, проведенная на 8 кроликах, ставила целью выяснить воздействие α -излучения на уже развившееся разрастание эпидермиса. С этой целью выстриженная кожа смазывалась однократно или двукратно несколькими каплями спиртового экстракта нафталана, после чего уже на следующий день можно было видеть развитие экссудации в дерме и начало разрастания эпидермиса и фолликулярного эпителия. Биопсии, взятые в течение первой недели опыта, показывали прогрессирующее утолщение эпидермиса с увеличением числа клеточных рядов до 10—12 (вместо 4—5 в норме), обилие митозов в базальном и шиповидном слое, значительный акантоз и гранулез, повышенное ороговение, повышение тинкториальных свойств рогового вещества. Разрастание и внедрение в дерму тяжелой фолликулярного эпителия и метаплазия во многослойный плоский эпителий сальных желез приводили к образованию своеобразных кист, заполненных роговыми массами (рис. 1). Эти изменения эпителия (подробно описанные Л. В. Фунштейном и З. И. Крюковой) продолжались в течение 5—6 недель, после чего, как показало изучение кожи 5 контрольных кроликов, слой эпидермиса постепенно истончался за счет уменьшения митотической активности клеток базального и нижнего отдела шиповидного слоев и усиленного отторжения роговых масс. К этому же времени происходило значительное уменьшение воспалительной инфильтрации в дерме.

Опытным животным на высоте развития воспалительного разрастания эпидермиса (1 неделя после смазывания) проводилось однократное α -облучение. 2 животных, получивших интегральную поглощенную дозу 340 г/рад, а также 2 из 3 животных, получивших интегральную поглощенную дозу 1700 г/рад, не показали отличий в течении разрастаний эпидермиса по сравнению с контролем. У одного из кроликов, получивших интегральную поглощенную дозу 1700 г/рад, через 3—4 дня после облучения в расширенном шиповидном слое, на глубине 40—60 μ , видны были на отдельных участках набухшие повышено светлые клетки с эксцентрически расположенным ядром и очень крупным ядрышком. Через 6—7 дней после облучения в шиповидном слое отчетливее отмечался полиморфизм ядер, видны были единичные гигантские клетки с уродливым гиперхромным поперечно расположенным ядром. В более поздние сроки опыта эти изменения были выражены слабее, так что через 2 недели после облучения эпидермис опытных животных не отличался от строения его в контроле.

При интегральной поглощенной дозе излучения 28300 г/рад 3 животных на 2—4 дни после облучения в шиповидном слое, на глубине 40—60 μ , виден был прерывающийся ряд полиморфных набухших клеток, которые в течение последующих дней первой приобретали вид уродливых гибнущих клеток с многоядерностью и гигантизмом ядер. В то же время в базальном слое и глубоких рядах шиповидного слоя явлений дистрофии клеток не отмечалось, имелась большая митотическая активность, так что толщина эпидермального слоя почти не отличалась от контрольной. В течение 2 недели гибнущих клеток становилось все меньше, а в дальнейшем их не удавалось обнаружить. Таким образом, при α -облучении эпидермальных разрастаний в глубоких слоях эпидермиса, за счет которых и происходило в основном размножение его клеток, морфологических изменений не отмечено. Картины дистрофии и фигуры патологического деления клеток были обнаружены при наибольших примененных дозах лишь на глубине 40—60 μ . Эти данные хорошо согласуются с фактом незначительной проникающей способности α -частиц для продуктов распада торона; по нашим данным, длина пробега α -частиц не превышает 90 μ . Вместе с тем, наличие явлений дистрофии в зоне, доступной действию α -излучения, говорит против резистентности пролиферирующего эпителия к действию α -излучения. Необычным в этом опыте казалось то, что максимум дистрофических явлений наблюдался не в середине 2 недели после облучения, как мы привыкли видеть при воздействии данного излучателя на «покоящийся» эпидермис, а в начале 1 недели. К вероятному объяснению этого факта мы еще вернемся

II серия опытов касалась стимуляции размножения облученного эпителия, которая производилась при помощи смазывания кожи экстрактом нафталана непосредственно после облучения, а также через 6 и 12 дней (всего 9 животных). Наиболее интересные результаты были получены при стимуляции эпидермиса непосредственно после облучения поглощенной дозой 28300 г/рад. При этом отмечалось раннее и бурное развитие дистрофии эпидермиса, которая уже на 2—4 дни после облучения достигла максимума (рис. 2). На фоне острой воспалительной реакции в дерме видно было сплошное поражение эпидермиса, клетки которого в области базального и шиповидного слоев были сплошь резко гипертрофированы, с набухшими, а затем пикнотичными уродливыми ядрами, с многочисленными гигантскими одноядерными и многоядерными клетками. На этом этапе опыта нормальных митозов в эпидермисе отметить не удавалось. Начиная с 4—5 дней после облучения в базальном слое отмечалась выраженная митотическая активность, а в последующие дни — резкое утолщение слоя эпидермиса с быстрым отторжением пласта облученных гибнущих клеток. На 2 и дальнейших неделях опыта толщина слоя эпидермиса приближалась к таковой в контроле, а явления дистрофии в нем уже не обнаруживалось. Аналогичные изменения в эпидермисе наблюдались и при облучении поглощенной дозой 1700 и 340 г/рад, с той разницей, что дистрофия его не была сплошной, а репарация лучевого повреждения наступала уже в начале 2 недели (при наименьшей примененной дозе — на 8 день).

Таким образом, в отличие от картин, наблюдаемых при облучении теми же дозами α -излучения «покоящегося» эпидермиса, в данных опытах отмечалось более бурное и более массовое развитие дистрофии эпидермиса, которое проявилось значительно раньше, чем в покоящейся ткани (максимум на 2—4, а не на 10—12 дни опыта). Вместе с тем, быстрое развитие размножения эпителия в базальном слое вызвало ускоренное отторжение облученных клеток и способствовало полной репарации лучевого повреждения.

При смазывании экстрактом нафталанской нефти через 1 неделю после облучения стимуляция производилась на фоне уже имевшихся дистрофических изменений в виде набухания и вакуолизации в базальном слое, наличия отдельных гигантских пикнотичных клеток, пылеобразного накопления пигмента в базальном эпидермисе. На следующий же день после стимуляции, особенно при интегральной дозе 28300 г/рад, в эпидермисе резко увеличилось число поврежденных клеток, утолщение эпидермального слоя не выявлялось. На 2—3 день после облучения наряду с большим числом гибнущих полиморфных гигантских клеток уже можно было отметить значительное количество нормальных митозов в базальном слое, а в последующие дни — быстрое развитие эпидермального разрастания с ускоренным отторжением слоя распадающихся клеток. Аналогичный эффект вызвала стимуляция пролиферации эпидермиса и на 12 день после облучения, т. е. имелось быстрое и резкое нарастание количества гибнущих клеток и фигур неправильного клеточного деления с последующим столь же быстрым разрастанием клеток в базальном слое и ускоренным отшелушиванием распада.

Таким образом, при α -облучении кожи кролика и последующей стимуляции пролиферации эпидермиса наступают, в противоположность тому что имеет место при действии других видов излучения, резкая дистрофия и некробиоз облученного эпителия, которые более выражены, чем при облучении теми же дозами и отсутствии стимуляции, и разыгрываются значительно быстрее. Вместе с тем, стимуляция пролиферации облученного эпидермиса оказывает на последний положительное влияние, ускоряя репарацию лучевого повреждения. Это открывает перспективы лечебного использования данного метода при повреждениях кожи, вызванных α -излучением.

Чем объясняется ускоренное и необычно бурное развитие лучевого повреждения в стимулированном к пролиферации эпителии? По-видимому, это связано с тем, что, вызывая «преждевременное» деление облученных клеток в латентный период их повреждения, стимуляция ускоряет реализа-

цию этого повреждения и делает его почти одновременным у многих клеток, т. е. создает впечатление массовости дистрофии. Этими данными подтверждается, с нашей точки зрения, то положение, что повреждение клеток при облучении реализуется в основном в фазе митоза и связано в большей степени с нарушениями механизма клеточного деления.

Особенности реакции эпителия на действие α -излучения в наших опытах нельзя свести лишь к дозовым различиям, так как они наблюдались в широком диапазоне доз, в том числе при дозах, близких к применявшимся вышеуказанными авторами при действии рентгеновского, β - и γ -излучения. По-видимому, эти особенности, указывающие на высокую биологическую эффективность α -лучей, связаны с физическими свойствами самого α -излучения, а именно с высокой плотностью ионизации.

В ы в о д ы . 1. При α -облучении эпидермального разрастания, вызванного стимуляцией пролиферации эпидермиса экстрактом нафталанской нефти, отмечается неполная резистентность ткани к действию облучения. Это выражалось при примененных дозах развитием очаговой или почти сплошной дистрофии клеток шиповидного слоя в зоне, доступной действию внешнего α -облучения.

2. При α -облучении эпидермиса и последующей его стимуляции к размножению возникает, в противоположность тому, что имеет место при действии других видов излучения, бурное развитие лучевого повреждения, ускоренное по сравнению с наблюдающимся при облучении «покоящегося» эпидермиса.

3. Ускорение развития лучевого повреждения эпидермиса при стимуляции его пролиферации подтверждает, с нашей точки зрения, то положение, что поражение клеток при облучении реализуется в основном в фазе митоза, и связано в большей степени с нарушениями механизма клеточного деления.

4. Вслед за бурным развитием лучевого повреждения при стимуляции эпидермиса наступает ускоренная регенерация ткани, что свидетельствует о положительном, способствующем ликвидации лучевого поражения, эффекте стимуляции. Полученные данные открывают перспективы использования этого метода для лечения лучевых повреждений эпидермиса, вызванных α -излучением.

5. Особенности реакции эпидермиса на α -облучение вызываются, по-видимому, специфическими свойствами α -лучей (высокая плотность ионизации, обуславливающая большую по сравнению с β - и γ -излучением биологическую эффективность).

Государственный институт
курортологии и физиотерапии

Поступило
8 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА¹

¹ В. Г. Гаршин, М. А. Захарьевская, Арх. патол., 2, 72 (1953).
² Л. В. Фунштейн, Вестн. венерол. и дерматол., 6, 19 (1956). ³ Л. В. Фунштейн, Мед. радиол., 3, 31 (1956). ⁴ З. И. Крюкова, Арх. анат., гист. и эмбриол., 1 (1958). ⁵ З. И. Крюкова, Тез. научн. конфер. по проблеме лучевой болезни, Л., 1957, стр. 63. ⁶ И. Ф. Приживойт, Бюлл. эксп. биол. и мед., 12, 74 (1958). ⁷ Е. С. Щепотьева, Мед. радиол., 3, 62 (1957). ⁸ А. Ф. Третьяков, Журн. невропатол. и психиатрии, 55, № 9, 689 (1955). ⁹ С. Н. Ардашников, Ф. Л. Лейтес, М. Л. Райт, Вестн. венерол. и дерматол., № 4 (1959) (в печати). ¹⁰ Vergoniet Tribondeau, Arch. d'electricit. med., 16, 598 (1908).

Е. А. ЛЯЛИН

МЕТАМОРФОГЕННАЯ АКТИВНОСТЬ ТИРЕОИДНОЙ ТКАНИ ОБЛУЧЕННЫХ ЖИВОТНЫХ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 26 V 1959)

Целью настоящего сообщения является изучение влияния общего облучения организма на содержание гормона в щитовидной железе. Изучение состояния щитовидной железы облученных животных, и в частности вопрос о влиянии общего облучения организма на синтез и содержание гормона в щитовидной железе, представляет интерес как для изучения патогенеза лучевой болезни, так и для терапии данного заболевания.

Об изменении содержания гормона в железе мы судили по метаморфогенной активности тиреоидной ткани — биологическое тестирование на головастиках. Работами Гудернача (1), Бляхера (2) была показана пригодность головастиков амфибий для изучения содержания тироксина в щитовидной железе. Это связано с тем, что головастики на определенных стадиях метаморфоза очень чувствительны к действию экзогенного тироксина. Имплантируя им ткань щитовидной железы и пользуясь рядом показателей их метаморфоза, можно судить о содержании гормона в ткани щитовидной железы.

Работа выполнена на 330 самцах белых мышей, из которых 290 были облучены, а 40 служили контролем. Тестирование щитовидных желез производилось на головастиках *Rana temporaria*, выведенных зимой из икры лягушек, которым были сделаны инъекции гипофизарной суспензии по методике, предложенной Кашенко (3). Для тестирования брались головастики длиной 26—28 мм, находящиеся на II стадии метаморфоза по Бляхеру; всего взято 430 головастиков, 50 были контролем к ним (интактные головастики). На каждое исследование брался материал от 3—5 мышей и имплантировался 15—20 головастикам. Для имплантации использовался кусочек щитовидной железы весом 0,5 мг. Имплантация материала от контрольных и облученных животных производилась одновременно. После этой манипуляции головастики в течение 5 суток содержались при температуре 22—23°, после чего убивались 7% формалином. Показателями метаморфоза служили: длина хвоста и туловища, вес задних конечностей, длина кишечника. Последний показатель, как наиболее чувствительный, взят нами за основной. Отношение в процентах среднего показателя длины кишечника головастиков, получивших материал от контрольных мышей, к средней длине кишечника головастиков, получивших имплантат от облученных мышей, и служило выражением метаморфогенной активности тиреоидной ткани этих животных.

Облучение мышей было различным: I серия — однократное облучение CO^{60} в дозе 1000 г (мощность дозы 500 г/час.); II серия — хроническое облучение (доза в 1000 г) животные получали за 8 суток (мощность дозы 5,6 г/час); в обеих этих сериях материал для тестирования брался на 1, 3, 7 и 10 сутки после окончания облучения; III серия — хроническое облучение CO^{60} ; дозу в 800 г животные получали за 90 суток непрерывного облучения (мощность дозы 0,42 г/час); в этой серии исследование метаморфогенной активности желез производилось на 1, 5, 10, 45, 60 и 90 сутки от начала хроническо-

облучения; имплантат здесь готовился из высушенной щитовидной железы с таким расчетом, что на головастика приходилось по 0,2 мг веса свежей ткани железы.

I серия опытов показала (см. табл. 1), что имплантация щитовидных желез контрольных и облученных мышей в различной степени влияет на ускорение естественного метаморфоза головастиков. Особенно велика разница в показателях длины кишечника. Из табл. 1 видно, что облучение вы-

Таблица 1

Влияние облучения Co^{60} в дозе 1000 г на метаморфогенную активность щитовидной железы мышей

	Состояние голова- стиков					Активность щитовидн. жел. мышей, %		Состояние голова- стиков					Активность щитовидн. жел. мышей %
	длина хвоста, мм	длина ту- ловища, мм	вес задн. лапок, мг.	длина ки- шечн., мм	длина хвоста, мм			длина ту- ловища, мм	вес задн. лапок, мг	длина ки- шечн., мм			
I серия опытов								III серия опытов					
Контроль	12,6	8,6	5,4	10,0	100		Контроль	16,3	9,6	4,48	18,6	100	
Облучение							Облучение, 1 сутки	15,6	10,0	3,03	29,2	72	
1 сутки	14,8	8,5	3,1	16,1	62		Контроль	8,6	8,1	3,99	19,8	100	
3 сутки	—	—	—	—	—		Облучение, 5 сутки	12,8	8,3	5,86	34	58	
7 сутки	16,1	7,9	2,1	19,3	52		Контроль	11,8	8,4	5,27	17,2	100	
10 сутки	16,0	8,4	1,6	26,0	38		Облучение, 10 сут- ки	15,4	9,1	4,84	31,7	54	
II серия опытов								Контроль	13,8	8,3	5,14	16,2	100
Контроль	12,6	8,6	5,4	10,0	100		Облучение, 45 сут- ки	14,6	8,8	3,23	32,4	50	
Облучение							Контроль	10,9	8,2	5,38	15,8	100	
1 сутки	16,3	9,0	3,0	21,5	46		Облучение, 60 сут- ки	13,8	8,3	5,34	20,1	78	
3 сутки	15,4	8,3	2,7	13,5	75		Контроль	15,2	8,8	5,22	23,7	100	
7 сутки	15,0	8,1	2,9	11,2	90		Облучение, 90 сут- ки	15,0	8,6	3,35	26,2	90	
10 сутки	10,6	8,1	3,7	11,7	86								

зывает уменьшение содержания гормона в железе, поскольку метаморфогенная активность тиреоидной ткани этих животных значительно снижается уже на 1 сутки после облучения и продолжает падать до 52—38% на 7—10 сутки. Эти данные находятся в соответствии с гистологической картиной железы, где определяются очаги деструкции. Позднее 10 суток мы не смогли проследить состояние щитовидной железы, так как основная масса мышцей погибала к этому времени от лучевой болезни.

Иная картина наблюдается при продолжительном облучении, когда такая же доза, в 1000 г, давалась за 8 суток, т. е. во II с е р и и. В данном случае тяжесть лучевой болезни была меньшей, иные изменения отмечались и в щитовидной железе, в ней не было деструктивных изменений, имел место лишь выраженный застой коллоида в полости фолликулов (увеличение его количества и изменение окрашиваемости). При биологическом тестировании щитовидных желез этих животных было найдено, что метаморфогенная активность их на 1—3 сутки снижена до 46—75%, а затем, на 7—10 сутки, восстанавливается почти до нормы (см. табл. 1). Одновременно с этим восстанавливается и гистологическая структура железы. Видимо, при таком методе облучения, когда оно растягивается во времени, организм страдает меньше и быстрее справляется с лучевым повреждением. Уже на 7 сутки после облучения отмечается почти полное восстановление метаморфогенной активности тиреоидной ткани: видимо происходит восстановление гормонообразования в щитовидной железе.

Особый интерес представляют данные о биологической активности щитовидных желез облучаемых животных, которые дозу в 800 г получали за

90 суток непрерывного облучения, т. е. данные III серии. Такое облучение вызывает типичную хроническую лучевую болезнь. В щитовидной железе у этих животных на 5—10—45 сутки облучения определяются признаки застоя: уменьшение высоты фолликулярного эпителия, увеличение количества и изменение окрашиваемости интрафолликулярного коллоида. Биологическое тестирование таких желез показало, что при хроническом облучении происходит своеобразное изменение метаморфогенной активности тиреоидной ткани. На 1—45 сутки от начала облучения наблюдается снижение содержания гормона в железе, о чем можно судить по уменьшению метаморфогенной активности тиреоидной ткани облучаемых животных (см. табл. 1). Видимо, хроническое облучение значительно повреждает процесс гормонообразования в клетках щитовидной железы: в данных условиях не происходит образования тироксина, хотя общее количество коллоида в железе и увеличивается.

Совершенно неожиданным оказалось то, что снижение содержания гормона в железе отмечается уже после 1—5 суток облучения, когда суммарная доза радиации достигает порядка 10—50 г. Этот факт очень высокой чувствительности процесса гормонообразования к действию радиации требует, видимо, специального исследования.

На 60—90 сутки облучения констатируется повышение метаморфогенной активности тиреоидной ткани облученных мышей, следовательно, происходит повышение содержания гормона в щитовидной железе. Важно отметить, что это восстановление биологической активности тиреоидной ткани имеет место в условиях продолжающегося облучения, в условиях нарастания суммарной дозы радиации. Изучение подобной адаптации представляет большой теоретический и практический интерес.

Полученные данные показывают, что изменения метаморфогенной активности тиреоидной ткани могут быть различными в зависимости от способа облучения организма. При однократном облучении, вызывающем острую лучевую болезнь, метаморфогенная активность резко падает и продолжает прогрессивно уменьшаться. При растянутом облучении такой же дозой она также падает, но через некоторое время восстанавливается до нормального уровня. В случаях хронического облучения метаморфогенная активность тиреоидной ткани падает с начала облучения, но в дальнейшем возвращается до нормального уровня, несмотря на продолжающееся облучение и нарастание суммарной дозы радиации.

Центральный научно-исследовательский
институт медицинской радиологии

Поступило
27 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. F. Gudernatsch, Arch. Entw. Mech., 35 (1912). ² Л. Я. Бляхер, Тр. лаб. exper. биол. Московск. зоопарка, 4, 1928, стр., 353. ³ Л. А. Кашенко, Природа, № 1, 26 (1936).

О. А. ВИРОВЕЦ и А. Г. ПАСЫНСКИЙ

ДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛИСТЬЯХ ЧАЯ И ТАБАКА

(Представлено академиком А. И. Опариным 27.V 1959)

При ферментации чая и табака важное значение имеют окислительные превращения таннинов или полифенольных веществ и гликозидов, которые в значительной степени определяют качество получающегося продукта. Эти превращения при обычной ферментации являются результатом действия ряда окислительных ферментов (полифенолоксидазы и др.). Ввиду значительной роли окислительных процессов для хода ферментации представляло интерес изучение возможности воздействия ионизирующих излучений на окислительные процессы в листьях указанных растений, поскольку при действии ионизирующих излучений на живые клетки в них образуется большое количество продуктов радиолиза воды — радикалов $\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\text{H}\cdot$ и перекиси водорода, обладающих сильным окислительным действием. В связи с этим можно было ожидать прямого окисления субстратов под действием радиации, а также на изменения условий протекания ферментативных окислительных процессов в листьях растений, что представляло общий интерес для изучения механизма действия излучений на растения.

Облучение рентгеновскими лучами производилось на трубке БФ (напряжение 160 кв, сила тока 7 ма, мощность дозы 5—10 тыс. г/мин); применялась также трубка ТРЦ-3а (напряжение 80 кв, сила тока 200 ма, мощность дозы 65 тыс. г/мин). Мощность дозы контролировалась постоянно облучением стандартного раствора метиленового голубого. Облучение электронами проводилось на электронном ускорителе в Институте физической химии АН СССР, напряжение 800 кв, сила тока 1 ма, мощность дозы 3 млн. г/мин.

Результаты действия излучений на листья чая контролировались по степени окисления таннинов в экстрактах из контрольных и облученных целых листовых дисков, диаметром около 1 см (подробнее см. (1)).

При облучении листьев чая в различных условиях оказалось, что для окисления таннина лист необходимо после облучения инкубировать в течение нескольких часов при определенной температуре. Непосредственно после облучения, даже при дозе в 1 млн. г, в листьях не происходит заметного снижения титра таннина. Более пологий ход кривой окисления таннина в облученных старых листьях (рис. 1) объясняется тем, что чайные листья разного возраста резко отличаются по многим важным показателям, в том числе по содержанию таннина и по активности полифенолоксидазы, окисляющей таннин. Различие в степени окисления, весьма значительное через 2,5 часа после облучения, сглаживается, однако, во время последующей инкубации.

Степень окисления таннина в облученных листьях чая зависит также от температуры, при которой проводилась послерадиационная инкубация. Сравнение облученных и необлученных листьев, инкубировавшихся в течение 5 час. при одинаковых температурах, показало, что послерадиационная инкубация характеризуется отчетливым температурным оптимумом (рис. 2), положение которого совпадает с точкой максимальной активности

полифенолоксидазы (30—33°). Этот результат показывает, что в облученных листьях окисление таннина, по-видимому, осуществляется ферментативным путем, а не является прямым результатом действия радиации. Для подтверждения этого последнего вывода нами были проведены опыты по после- радиационной инкубации листьев чая в атмосфере азота. Так как для дей-

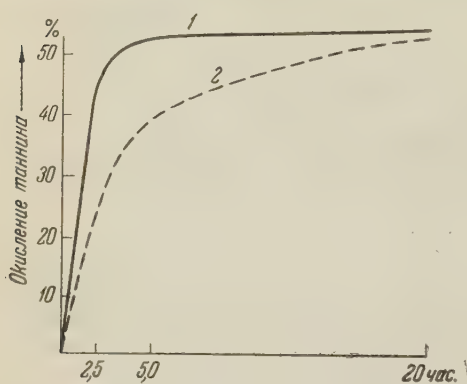


Рис. 1. Зависимость радиационного эффекта от продолжительности инкубации после облучения и возраста листьев. Доза 0,5 млн. г, температура инкубации 30—33°. 1— молодые листья, 2 — старые листья

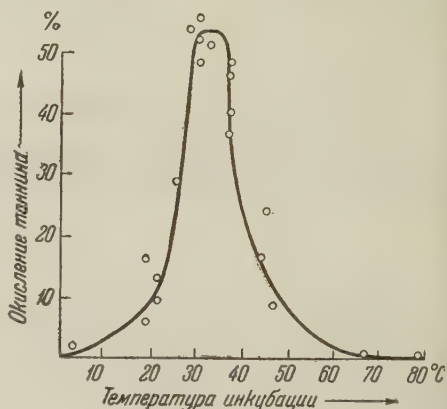


Рис. 2. Зависимость радиационного эффекта от температуры инкубации после облучения. Доза 1 млн. г, продолжительность инкубации 5 час.; старые листья

ствия полифенолоксидазы необходим кислород, то в атмосфере азота следовало ожидать меньшей глубины окисления таннина, чем в контрольных пробах, инкубировавшихся после облучения на воздухе, что и было подтверждено данными, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Инкубация облученных листьев чая в атмосфере азота (инкубация 2,5 часа, 30—33°)

Доза, тыс. г	Таннин, мг/г			Окисленный таннин, %	
	необлученный лист	облученный лист			
		инкуб. на воздухе	инкуб. в азоте	инкуб. на воздухе	инкуб. в азоте
500	53,8±1,2	28,2±2,1	40,7±2,2	48	24
500	59,6±0,3	34,6±0,7	49,0	42	18
900	58,7±5,7	28,1±0,2	36,6±1,0	52	38

Следует заметить, что на растертые листья, в которых ферментативные окислительные процессы развиваются обычным образом, облучение при дозе в 1 млн. г уже не оказывало заметного влияния.

При облучении рентгеновскими лучами дозой до 1 млн. г, а при облучении быстрыми электронами на электронном ускорителе дозой до 18 млн. г предельная величина окисления таннинов составляла около 50—60%, что, по-видимому, также следует объяснить ограничивающими условиями ферментативного окисления таннина, так как при прямом радиационном окислении таннинов можно было ожидать их полного окисления.

Опыты на листьях табака проводились с табаком Трапезонд 93 огневой сушки, с влажностью около 13%. Из каждого листа бралось по 8 дисков, примерно по 100 мг каждый; облучению подвергалась половина дисков, остальные служили контролем. Анализ изменений после облучения производился путем определения убыли листьев в весе, или так называемой усушки, обычно наблюдаемой при ферментации табака; в наших опытах эти измерения использовались ввиду установленного в литературе

параллелизма между величиной усушки и глубиной окислительных процессов⁽²⁾. После облучения опытные контрольные диски инкубировались в течение 3—10 дней при заданной температуре и затем высушивались в течение 2,5 час. при 105°. Разность в убыли веса опытных и контрольных дисков служила характеристикой окислительных изменений, происшедших в листьях табака при облучении.

При рентгеновском облучении при дозе в 1 млн. г даже при 10-дневной инкубации при 35° не было замечено разности в убыли веса, и лишь при дозе в 10 млн. г и той же длительности инкубации наблюдалась разность в убыли веса в 1,6%. При облучении на электронном ускорителе при мощности дозы 1,5 млн. г/мин. и инкубации при 50° было найдено, что после 15-минутного облучения (доза около 22 млн. г) и 3-дневной инкубации разности в убыли веса не наблюдалось, после 7-дневной она составляла 1% и лишь после 10-дневной инкубации 3,6%. После 30-минутного облучения (доза около 45 млн. г) и 10-дневной инкубации разность в убыли веса составила 4,7%, причем в этих условиях под лучом происходит дополнительная подсушка листьев (понижение их влажности до 10%), несколько замедляющая последующие изменения. Во всяком случае, видно, что для получения убыли в весе и, следовательно, глубины окислительных превращений, сравнимых с обычно принятыми в технологии величинами (около 5—7%)⁽²⁾, необходимо подвергнуть листья табака высокой дозе облучения — около 50 млн. г. Из табл. 2 следует, что непосредственно после облучения электронным пучком в течение 15 мин. (доза около 22 млн. г) и даже в течение первых 3 суток после облучения окислительные процессы в облученных листьях мало отличаются от контроля, и лишь в течение 7 и 10 дней обнаруживается их заметное усиление. Это обстоятельство, по-видимому, также следует объяснить ферментативной природой окислительных процессов, так как при прямом радиационном окислении субстратов, имеющем локальный характер, можно было ожидать изменений уже в начальный период или непосредственно после облучения.

Таблица 2

Действие электронного пучка на листья табака (15 мин. облучения)

	Дни инкубации	Влажный вес, мг	Сухой вес, мг	Влажность, %		Дни инкубации	Влажный вес, мг	Сухой вес, мг	Влажность, %
Контроль	0	197,60	175,06	12,8	Облучение	0	169,96	151,41	12,2
	3	239,86	211,93	13,2		3	149,92	132,91	12,8
	7	147,63	131,19	12,6		7	151,23	133,06	13,6
	10	175,77	155,75	12,8		10	156,14	134,21	16,4

Как указывалось выше, окислительные превращения танинов чая или полифенольных веществ и гликозидов табака в значительной степени определяют качество этих продуктов. В чайном производстве эти превращения осуществляются на стадии ферментации чая при помощи полифенолоксидазы и других ферментов, действие которых развивается благодаря предварительному раздавливанию тканей листа при его скручивании, приводящем к смешению фермента и субстрата и возможности их прямого реагирования при доступе воздуха⁽³⁾. Можно было предполагать, что при воздействии ионизирующих излучений на ткани листа чая в них сможет происходить неферментативное окисление танинов непосредственно под действием окислительных продуктов радиолиза.

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, показали, однако, что окисление танинов и в облученном листе чая, по-видимому, обусловлено действием ферментов. Это видно из следующего: 1) окисление танина происходит не сразу после облучения, что должно было наблюдаться при действии продуктов радиолиза, а развивается в течение ряда часов

после облучения (рис. 1); 2) оптимальная температура послерадиационной инкубации отвечает температурному оптимуму действия фермента (рис. 2); 3) присутствие газообразного кислорода, необходимого для действия полифенолоксидазы, ускоряет окисление, тогда как для радиационного окисления было бы достаточно собственного кислорода тканей (табл. 1); 4) в молодых листьях процесс окисления танина при послерадиационной инкубации происходит быстрее, чем в старых (рис. 1).

Таким образом, окисление танина в облученном листе, по-видимому, действительно происходит под действием ферментов. Однако существенно, что накопление окисленных форм танина наблюдается в облученном целом листе, тогда как в необлученном целом листе нет окисленного танина, и он начинает появляться лишь после раздавливания листа.

Отсюда следует основной вывод, что действие ионизирующих излучений вызывает в целом листе нарушение внутренней структурной организации тканей листа, которое способствует контакту фермента и субстрата, подобно влиянию нарушения тканей при механическом воздействии. Эти выводы представляют общий интерес для выяснения характера действия излучений на растительные ткани. Аналогичные выводы следуют и из опытов, проведенных с листьями табака (табл. 2), хотя в этом случае окислительные изменения развиваются более медленно благодаря более низкой влажности на стадии ферментации листьев табака (около 13%) по сравнению с листьями чая (в молодых листьях 76—80%, в старых 60—65%).

В отношении практической возможности использования радиационного воздействия на листья чая и табака следует заметить, что это, прежде всего, зависит от мощности применяемого излучения, так как из приведенных данных следует, что необходимо в короткое время сообщить целому листу чая дозу в 5—10 млн. г, а табака — около 25—50 млн. г. В настоящее время это пока затруднительно, но при дальнейшем повышении мощности источников облучения вопрос будет заслуживать специального изучения.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность проф. М. А. Бокучава и Г. С. Ильину за ряд ценных замечаний при проведении настоящей работы.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
25 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Вировец, А. Г. Пасынский, Биохимия, 24 (1959). ² П. Г. Асмаев, Сортоведение и ферментация табака, М., 1956, стр. 272. ³ М. А. Бокучава, Биохимия чая и чайного производства, Изд. АН СССР, 1958.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. К. ФЕДОРОВ

**РАЗНАЯ РЕАКЦИЯ НА СВЕТОВЫЕ УСЛОВИЯ КАК ОДНО
ИЗ РАЗЛИЧИЙ ЯРОВЫХ РАСТЕНИЙ, ДВУРУЧЕК И ОЗИМЫХ**

**О РЕАКЦИИ РАСТЕНИЙ НА СВЕТОВЫЕ УСЛОВИЯ КАК ОДНОЙ
ИЗ ПРИЧИН, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИХ У НИХ РАЗНУЮ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ
ВЕГЕТАЦИОННОГО ПЕРИОДА**

(Представлено академиком Т. Д. Лысенко 18 V 1959)

Дальнейшим развитием проблемы направленного изменения растений явился вывод, сделанный Т. Д. Лысенко, о значении осеннего света в формировании свойства озимости при изменении яровой пшеницы в озимую. В связи с этим изучение реакции различных по типу развития растений на световые условия в зависимости от их зимостойкости, озимости может поспособствовать углублению, конкретизации вопроса изменения природы растений. Как показали наши опыты, при изменении яровой пшеницы в озимую в ее потомстве наряду с озимыми появляются растения типа двуручек, которые при весеннем посеве дружно колосятся, а при осеннем — удовлетворительно перезимовывают⁽³⁾. Эти растения в значительно большей степени, чем растения исходного ярового сорта, задерживаются в развитии и росте под влиянием короткого дня и слабой интенсивности света, что способствует их зимостойкости. Яровизация семян у них почти не ускоряет развития в условиях длинного дня и значительно ускоряет — в условиях короткого. Эти свойства являются характерными и для обычных сортов двуручек, имеющих среди пшениц, ячменей, овсов⁽²⁾. С задачей дальнейшего углубления наших знаний по биологии развития растений двуручек нами проводилось скрещивание их с яровыми и озимыми сортами, а также яровых пшениц с озимыми, с последующим изучением гибридов F_1 . Проводился посев гибридов в разные сроки.

Такая работа велась нами в течение нескольких лет. Для примера остановимся на данных одного из опытов.

Из табл. I видно, что при посеве весной у гибридных растений первого поколения от скрещивания яровых пшениц с двуручками и яровых пшениц с озимыми дифференцируется точка роста (на колосковые бугорки) и наблюдается выколашивание примерно в одно время с родительскими яровыми сортами.

При посеве же осенью (11 VIII и 21 VIII) у гибридных растений этих комбинаций значительно задерживается развитие по сравнению с исходными родительскими яровыми сортами. Так, например, у гибридных растений от скрещивания озимой пшеницы Лютесценс 329 с яровой Лютесценс 62 при посеве 11 VIII дифференциация точки роста задержалась на 30 дней по сравнению с яровой пшеницей Лютесценс 62. По степени этой задержки гибридные растения близки к пшенице-двуручке 109 (сорт из Болгарии).

У гибридных растений при осенних сроках посева наблюдается задержка не только в развитии, но и в росте.

Вообще же резкая задержка в развитии и росте под влиянием осенних условий является характерным свойством растений-двуручек.

Из табл. 1 также видно, что гибридные растения первого поколения от скрещивания пшеницы-двуручки с озимой при посеве весной значительно задерживаются в развитии; более половины лета они находятся в фазе кущения, напоминая своим внешним видом озимые растения. Однако, в отличие от последних, гибридные

Таблица 1

Влияние сроков посева на развитие гибридов первого поколения

Объект исследования	Период от полн. всходов до дифференц. точки роста, дней	Дата колошения
Посев 26 IV		
F ₁ 26191 (двуручка) × Лю- тесценс 62	15	30 VI
E ₁ Кооператорка × Лю- тесценс 62	15	1 VII
F ₁ Лютесценс 329 × Лю- тесценс 62	16	3 VII
F ₁ 26191 × Кооператорка	48	5 VIII
F ₁ Кооператорка × 26191	51	8 VIII
F ₁ Московская 2453 × 26191	64	3 IX
F ₁ Лютесценс 329 × 26191	69	9 IX
Лютесценс 62 (яровая)	13	28 VI
26191 (двуручка)	24	10 VII
Лютесценс 329 (озимая)	127	Не было
Посев 11 VIII		
F ₁ 26191 × Лютесценс 62	36	Не было
F ₁ Кооператорка × Лю- тесценс 62	36	
F ₁ Лютесценс 329 × Лю- тесценс 62	49	
F ₁ Кооператорка × 26191	Не было	
F ₁ Лютесценс 329 × 26191	Не было	
Лютесценс 62	19	
26191	66	
109 (двуручка)	48	
Посев 21 VIII		
F ₁ 26191 × Лютесценс 62	49	Не было
F ₁ Кооператорка × Лю- тесценс 62	55	
E ₁ Лютесценс 329 × Лю- тесценс 62	Не было	
F ₁ Кооператорка × 26191	Не было	
F ₁ Лютесценс 329 × 26191	Не было	
Лютесценс 62	27	
26191	Не было	

при интенсивности освещения около 70000 лк выколосились через 41 день после полных всходов, а при интенсивности освещения около 4500 лк — лишь через 75 дней.

Таким образом, гибридные растения первого поколения одной комбинации отличаются от другой по реакции на световые условия в начальный период жизни (при посеве неярковизированными семенами).

Если это так, то это дает нам основание предположить, что, вероятно, и исходные сорта, относящиеся к разным типам развития — яровым, двуручками озимым, должны тоже различаться по реакции на световые условия в начальный период своей жизни (до продолжительного воздействия низких температур, при посеве неярковизированными семенами).

Ранее нами было показано (2), что, действительно, яровые и двуручки различаются между собой по реакции на световые условия, в частности по

растения в августе или в начале сентября (в зависимости от родительских сортов) дружно выколашиваются. Раньше выколашиваются гибридные растения в комбинации, где в качестве озимого сорта была взята Кооператорка, и позднее, где была взята озимая пшеница Лютесценс 329. Это чрезвычайно интересный факт над которым следует подумать. При осенних сроках посева растения первого поколения от скрещивания пшеницы-двуручки с озимой по внешнему виду мало чем отличаются от обычных озимых сортов. При посеве яровизированными семенами (около 50 дней) выколашивание наступало значительно раньше, чем в контроле. Так, гибридные растения от скрещивания пшеницы Кооператорки с двуручкой 26191 от посева яровизированными семенами выколосились на 33 дня раньше контрольных. При посеве неярковизированных семян этой же комбинации, но в условиях непрерывного освещения наблюдалось ускорение в колошении на 30 дней. Большое влияние оказывает и интенсивность освещения. Так, растения первого поколения от скрещивания озимой пшеницы Лютесценс 329 с двуручкой 26191 на непрерывном освеще-

задержке в развитии в условиях короткого дня и относительно слабого освещения. Таким образом, яровые, двуручки и гибриды первого поколения от скрещивания яровых с двуручками, яровых с озимыми и двуручек с озимыми различаются между собой по реакции на световые условия. С помощью световых условий можно ускорить или задержать их развитие. Одни из них почти не задерживаются в развитии в условиях длинного дня, но задерживаются в условиях короткого дня, другие же задерживаются и в условиях относительно длинного дня. По-разному они реагируют и на интенсивность освещения.

В связи с отмеченными различиями в реакции на световые условия у яровых, двуручек и их гибридов, есть основание предполагать, что и озимые должны отличаться также по реакции на световые условия от растений других типов развития.

Весь анализ полученного материала и особенно по изучению первого поколения гибридов от скрещивания двуручек с озимыми привел нас к выводу, что озимые должны выколоситься в условиях довольно интенсивного непрерывного освещения без предварительной их яровизации при низких температурах. Для проверки этого была сооружена специальная осветительная установка с водяным фильтром с интенсивностью освещения около 50—70 тыс. лк. Температура в опыте не падала ниже 20°.

Проведено две серии опытов. В I серии посев был проведен 4 IV в теплице, 11 IV после полных всходов растения были переведены на непрерывное интенсивное освещение, именно ~ 50—70 тыс. лк, на непрерывное освещение, где в качестве источников дополнительного освещения использовались обычные лампы накаливания с интенсивностью освещения ~ 5000 лк, и на естественное. 20 VI, т. е. через 70 дней после полных всходов, отмечено массовое колошение у озимой пшеницы Банкути 1201; 7 VII, т. е. через 87 дней, то же наблюдалось у озимой ржи Вятка Московская; позднее наблюдалось массовое колошение у озимых пшениц Московская 2453 и Лютесценс 329, а именно 18 VIII, т. е. через 129 дней после полных всходов. В то же время в других двух вариантах озимые растения до конца вегетационного периода не выколосились, оставаясь в фазе кушения.

Таким образом, предположение, сделанное на основании анализа опытов с гибридными растениями первого поколения, о том, что озимые должны выколоситься в условиях интенсивного непрерывного освещения без предварительной яровизации, подтвердилось. Однако для большей убедительности мы заложили снова подобный опыт. 14 X был проведен посев в посевные ящики озимой ржи Вятка Московская и озимых пшениц Банкути 1201, Московская 2453 и Лютесценс 329. После полных всходов растения были поставлены на интенсивное непрерывное освещение на установке, на непрерывное освещение от обычной лампы накаливания 500 вт с интенсивностью освещения около 5000 лк и на естественное. В результате озимые растения, бывшие в условиях интенсивного непрерывного освещения, через 70—105 дней дружно выколосились; находившиеся в условиях относительно слабого по интенсивности освещения остались в фазе кушения; содержащиеся на естественном дне погибли от недостатка света.

Все это показывает, что действительно яровые растения, двуручки и озимые различаются между собой по реакции на световые условия в начальный период жизни. В связи с этим изменением реакции растений на световые условия, наряду с другими свойствами, можно получать растения с определенным вегетационным периодом, озимостью, зимостойкостью и т. д.

Поступило
16 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Д. Лысенко, Агробиология, 1952. ² А. К. Федоров, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2 (1954). ³ А. К. Федоров, ДАН, 104, № 4 (1955).

Член-корреспондент АН СССР Г. Я. БЕЙ-БИЕНКО

НОВЫЕ САРАНЧЕВЫЕ (ACRIDOIDEA) ИЗ СЕВЕРНОГО КИТАЯ И ИХ ЗООГЕОГРАФИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Фауна саранчевых умеренной части Евразии по видимому составу может считаться в основном уже выясненной. Так, к 1951 г. из СССР был известен 481 вид (²), и с тех пор добавлено лишь несколько видов. Иное положение с изученностью саранчевых в сопредельных с СССР азиатских странах. Особенно богата фауна Китая, и здесь предстоит еще много сделать для ее обстоятельного изучения; это может иметь научное значение в познании природных условий и ландшафтов данной страны и при разработке проблем ее зоогеографического районирования. Вместе с тем, это даст много нового и для познания генезиса умеренной фауны Евразии в целом — ввиду того, что в фауне Китая сохранилось много древних родоначальных элементов.

Ниже описываются два новых для науки рода и три новых вида саранчевых из Северного Китая, обнаруженных нами среди коллекционных материалов, присланных на определение из Пекина Институтом энтомологии Академии наук Китайской Народной Республики. Открытие этих новых форм оказалось интересным и в зоогеографическом отношении.

Автор признателен дирекции Института энтомологии за представление для изучения интересного научного материала. Типы новых видов будут пересланы на хранение в названный институт.

Ptygomastax B.-Bienko, gen. n.

Представитель подсем. Gomphomastacinae. Усики самца (у самки обломаны) 14-члениковые, немного длиннее передних бедер, вершинные членики умеренно расширены, но не образуют резкой булавы, усиковый орган в виде гладкого бугорка снизу 10-го членика. Темя спереди по бокам с коротким вдавленным выступом. Лобное ребро по всей длине с редкой бороздкой, между основаниями усиков расширено и далее вверх до уровня боковых глазков с параллельными краями, далее резко расширено и его боковые края достигают боковых выступов темени; в профиль лобное ребро умеренно выступает вперед между основаниями усиков. Срединный глазок расположен заметно ниже нижнего уровня глаз. Переднеспинка короткая, кзади сильно расширенная, диск по бокам с резкими волнистыми киями, задний край с выемкой. Все бедра без концевых шипов, 1-й членик задних лапок сверху по бокам лишь с одним шпиком или совсем без них, на вершине с парой неодинаковых шипов; лапки с симметричными коготками, присоска маленькая, узкая, короче половины длины коготков. Боковые стороны первого tergита брюшка с продольным килем. Церки конические, не длинные. Тип рода — *Ptygomastax sinica*, gen. et sp. n.

Ptygomastax sinica B.-Bienko, gen. et sp. n.

Рис. 1.

Пров. Ганьсу: Миньля, восточный Наньшань, абсолютная высота свыше 2000 м, 29 VII 1957 г., 1 ♂ тип и 1 ♀

Черновато-серый. Усики с темной расширенной вершиной. Вертикальный диаметр глаза у самца немного длиннее, у самки немного короче подглазного расстояния. Лобное ребро между усиками у самца немного шире, у самки в 1,5 раза шире поперечника 1-го членика усиков. Ноги умеренно длинные, передние и средние бедра шестигранные, довольно толстые, задние бедра без шипиков по киям; задние голени снаружи у самца с 14—16, у самки с 18—21 шипами, изнутри соответственно с 12—13 и 13—15 более длинными шипами, снизу на вершине снаружи с одним шипом. Створки яйцеклада обычного для Gomphomastacinae типа, верхние створки снаружи со сглаженными зубчиками, основание нижних створок снаружи с немногими сглаженными зубчиками. Генитальная пластинка самца короткая, в профиль треугольная, сзади на вершине сплющена с боков и несет острый продольный киль; у самки с длинным остроугольным срединным выступом и округло-притупленными задне-боковыми углами. Длина тела ♂ 11,5, ♀ 18 мм; переднеспинки ♂ 1,6, ♀ 2,2 мм; задних бедер ♂ 8, ♀ 9,4 мм.

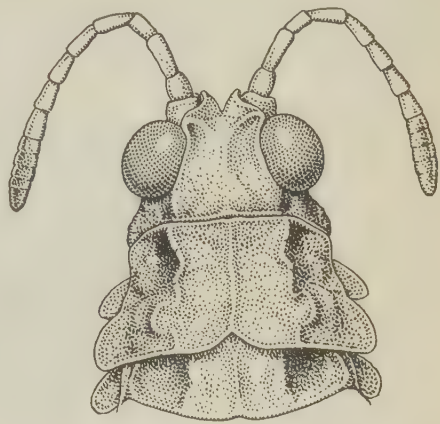


Рис. 1. *Ptygomastax sinica*, gen. et sp. n., передняя часть тела самки (тип), вид сверху

Внешне и по совокупности признаков описываемый род и вид сходен с *Paedomastax* C. Bol., известным по немногим видам из западных Гималаев, включая Кашмир, и юго-западного Тибета (¹, ²). Само же подсем. Gomphomastacinae эндемично и весьма характерно для горного ландшафта Средней Азии с прилежащими странами — как пережиток тропической природы, существовавшей здесь в третичном периоде (¹). Из Китая это подсемейство, кроме юго-западной части Тибета, не было известно, и открытие его представителя в горной системе Наньшаня свидетельствует о несомненной зоогеографической и геоисторической общности этого горного района Китая с горными системами, входящими в ареал Gomphomastacinae, именно с Тянь-Шанем, Памиро-Алаем, Гиндукушем и западными Гималаями.

Sinotmethis B.-Bienko, gen. n.

Представитель трибы Thrinchini подсем. Pamphaginae. Темя сильно покатое, теменные ямки не развиты. Лобное ребро между усиками очень узкое, не шире поперечника 1-го членика усика, к срединному глазку явно расширено, под ним стертое; в профиль оно заметно выступает вперед между усиками и округло переходит в темя, у срединного глазка с тупоугольным вдавлением. Дополнительные лицевые кили стертые. Переднеспинка в прозоне слегка крышевидная, в метазоне плоская, без боковых килей; срединный киль низкий, в прозоне лишь слегка приподнят, не зубчатый, неглубоко пересечен двумя поперечными бороздами, метазона на одну треть длиннее прозоны, с линейным срединным килем. Переднегрудь снизу с раздвоенным пластинчатым выступом. Надкрылья самца вполне развитые, у самки сильно укороченные, но не боковые; крылья за серединой с резкой дуговидной темной перевязью, у самки немного короче надкрылий. Задние бедра сравнительно длинные и узкие; задние голени без наружного вершинного шипа, изнутри двухцветные. Брюшко сверху лишь у самки со слабыми бугорками перед задним краем тергитов. Тимпанальная лопасть маленькая, узкая, сзади расширенная. Орган Краусса в верхней части с грубыми вертикальными морщинками. Тип рода — *Sinotmethis anicus*, gen. et sp. n.

Рис. 2

Пров. Ганьсу: Цзюцюань (Сучжоу), северные предгорья Наньшаня, абсолютная высота около 1500 м, 26 VIII 1957 г., 1 ♂ тип и 1 ♀.

Серовато-желтый или серый, слабо шероховатый. Усики самца равны по длине голове с переднеспинкой. Темя почти плоское, лишь у самца со слегка приподнятыми у глаз боковыми краями; вертикальный диаметр глаза у самца немного больше, у самки равен ширине темени между глазами. Передне-

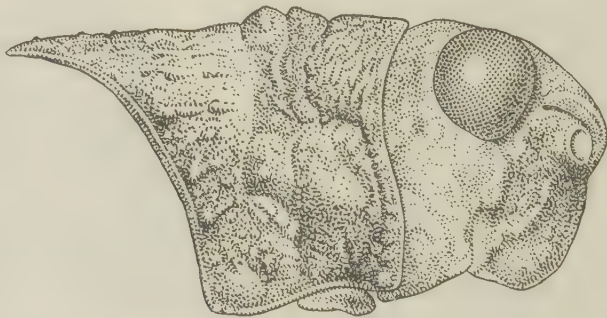


Рис. 2. *Sinotmethis amicus*, gen. et sp. n., голова и переднеспинка самца (тип); вид сбоку

спинка в рассеянных гладких зернышках, срединный киль в прозоне почти или вполне горизонтальный, задняя его лопасть округлая; задний угол метазоны прямой у самца, тупой у самки. Надкрылья самца заходят за вершину задних бедер. у самки удлинненно-овальные. Крылья желтые при основании, темная перевязь у самца сзади суживается, но достигает анального края. Задние бедра изнутри розоватые, у самого основания с расплывчатым синеватым пятном. Задние голени изнутри у самого основания (не доходя шипов) красные, далее на значительном протяжении синие, вершинная пятая часть вновь красная; шипов изнутри 9—10, снаружи они более короткие, у самца их 10—12, у самки 9. Присоска между коготками у самца почти равна половине длины коготка, у самки более узкая и короткая. Длина тела ♂35, ♀48 мм; переднеспинки ♂10, ♀12,4 мм; надкрылий ♂31, ♀16 мм; задних бедер ♂17, ♀21 мм.

Относится к эндемичной для пустынь и предгорий Центральной Азии родовой группе *Filchnerellae* и более всего близок к *Mongolotmethis* B.-Bienko⁽²⁾ и особенно к *Beuybienkia* Tzur.⁽⁴⁾, но внешне также сходен с *Eremocharis* Sauss. из пустынь Передней Азии и северо-западной Индии. В целом же триба *Thrinchini* распространена в аридных областях Старого Света до Средиземноморья и Южной Африки.

Саранчевые группы *Filchnerellae* вместе с кузнечиковыми *Deracanthinae* и некоторыми *Decticinae* составляют характерную основу фауны пустынь и аридных предгорий Центральной Азии, морфологически резко очерчены, не имеют родичей в тропической Азии и являются несомненно древним элементом центральноазиатской фауны. Сами же пустыни Центральной Азии по современным представлениям имеют весьма молодой возраст и возникли здесь, видимо, в конце плиоцена или даже в четвертичное время⁽³⁾.

Есть все основания полагать, что названные группы пустынных насекомых являются вторично-аридными организмами, т. е. переработанными потомками древних мезофильных или дендрофильных форм. Они существуют здесь и как остаток прежнего лугово-лесного ландшафта, и как самостоятельная, именно центральноазиатская ветвь пустынной фауны. Этой эволюцией фауны на месте устраняется кажущееся противоречие между древ-

ностью фаунистической основы центральноазиатских пустынь и молодостью самого пустынного ландшафта Центральной Азии.

Podismopsis mongolica B.-Bienko, sp. n.

Внутренняя Монголия: р. Сухэ, 23 VI 1957, 1 ♂.

Самец относительно крупный, шоколадно-бурый, несколько напоминает самку. Усики немного длиннее головы с переднеспинкой, длина срединных члеников в 1,5—2 раза превосходит их ширину. Голова слегка удлинена, такого же типа как у *P. genicularis* Shir. Темя слегка покатое, широкое, втрое превосходит ширину лобного ребра между усиками; вершина темени поперечно-треугольная, короче, чем у *P. genicularis* Shir., и длиннее, чем у *P. ussuriensis* Ikonn. Лоб в профиль слегка выпуклый, образует с теменем узко закругленный угол, лобное ребро слегка вдавлено под глазком. Длина глаза примерно равна подглазному расстоянию. Переднеспинка в прозоне слегка вогнутыми, почти параллельными боковыми киями; в метазоне кили менее резкие, прямые, но явственно расходятся кзади, сама метазона слегка шероховатая, вдвое шире наиболее узкой части прозоны, задний край слегка дуговидный, по середине с едва намеченной выемкой. Боковые лопасти переднеспинки едва больше в длину, чем в высоту. Промежуток между лопастями среднегруди поперечный, почти вдвое больше в ширину, чем в длину, заднегрудной промежуток резко поперечный. Надкрылья укороченные, не широкие, сходные с *P. gynaemorpha* Ikonn., достигают лишь 6-го сегмента брюшка, матовые, непрозрачные, умеренно вздутые, в основной части слегка расставлены, далее умеренно налегают друг на друга; вершина их коротко поперечно скошена, переднее поле достигает середины костального края, не черное, костальное поле вдвое шире субкостального. Задние бедра менее стройные, чем у *P. genicularis* Shir., с черно-бурым верхушкой, низ темно-вишнево-красный. Все лапки со слегка асимметричными коготками, присоска большая, широкая, не короче коготков. Брюшко буровато-оливковое снизу. Анальная пластинка удлиненно-треугольная с остроугольной вершиной, сверху гладкая. Генитальная пластинка остро-коническая, ее верхний край равен по длине анальной пластинке. Церки короткие анальной пластинки. Длина тела 20, переднеспинки 4,4, надкрылий 8,3, задних бедер 12 мм.

По совокупности признаков этот вид ближе всего стоит к *P. gynaemorpha* Ikonn. из южной части Приморья. Отличается наклонной вершиной темени, слабо вдавленным лобным ребром, соприкасающимися на спине надкрыльями с обрубленной вершиной и более широким среднегрудным промежутком.

Род *Podismopsis* Zub. является представителем холодостойкой фауны сибирского или дальневосточного типа и связан в основном с лугово-лесными ценозами. Нахождение нового вида, родственного виду из Приморья, указывает на проникновение в фауну Внутренней Монголии элементов дальневосточной, или маньчжурской, лугово-лесной фауны.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
18 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Я. Бей-Биенко, ДАН, **64**, 731 (1949). ² Г. Я. Бей-Биенко, П. Л. Мищенко, Саранчевые фауны СССР и сопредельных стран, **1**, М.—Л., 1951.
М. М. Ильин, Матер. истории флоры и растительности СССР, **3**, 129 (1958).
Е. П. Цыпленков, Энтомол. обозрение, **35**, 883 (1956).

С. А. МИЛЕЙКОВСКИЙ

РАЗМНОЖЕНИЕ И ЛИЧИНОЧНОЕ РАЗВИТИЕ ПОЛИХЕТЫ
HARMOТНОЁ IMBRICATA L. В БАРЕНЦЕВОМ И ДРУГИХ
МОРЕХ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 13 IV 1959)

Размножение и личиночное развитие Polychaeta с пелагическим развитием в арктических морях изучены слабо. Все литературные данные относительно них практически исчерпываются работами Свешникова (^{4, 5, 16, 17}).

При обработке проб планктона, собранных в 16 — 18-м рейсах судна СРТ-18 «Толседа» в северо-западные и западные районы Баренцева моря (рис. 1) (с 8 III по 9 IV; с 11 V по 5 VI; с 11 VIII по 6 IX 1958 г.), нам удалось получить данные по личиночному развитию и экологии размножения полихеты Harmothoe imbricata в этой части Баренцева моря.

Всего нами было обработано 768 проб планктона с 267 станций (81 проба с 35 станций по 16-му рейсу, 402 пробы со 115 станций по 17-му и 283 пробы со 117 станций по 18-му рейсам). Во время 18-го рейса пробы брались со всего указанного на рис. 1 района и далее на север, вдоль западного побережья Шпицбергена, до 79° с. ш. Во время 16-го рейса пробы брались в южной части этого района — от побережья материка до 74° 30' с. ш.

Личинки (все с двух станций — рис. 1, 3) зарисованы с рисовальным аппаратом.

Описания и рисунки личинок ряда видов Polynoidae даны Расмуссенем (¹⁰), Торсоном (¹²) и Киселевой (²). Личинки, изученные нами (рис. 2), соответствуют описаниям, данным вышеупомянутыми авторами для личиночных стадий H. imbricata.

У баренцевоморской H. imbricata трохофора через несколько дней после выхода в планктон (рис. 2а) имеет длину тела около 450 м, одну пару глаз, большой трох с длинными ресничками. Кишечник ее обильно заполнен красно-коричневым желтком. У метатрохофоры (рис. 2б, в) длина тела уже 700—750 м; глаз — 3 пары; появляются закладки 8 туловищных сегментов с пароподиями. У нектохеты (рис. 2г) тело явно расчленено на головной и 8 туловищных сегментов. На головном сегменте закладываются антенна, щупальцевидные усики и пальпы. Появляются 4 пары элитр. На 1-й, 3-й, 5-й и 7-й пароподиях имеются нотоподиальные усики (на рисунке не изображены). Вскоре после прохождения этой стадии личинка утрачивает трох и оседает на субстрат. Через некоторое время после оседания у молодой донной стадии (рис. 2д) закладывается 5-я пара элитр. На головном сегменте полностью сформировываются все придатки, свойственные взрослому животному. Имеется хорошо развитая глотка.

Описанный выше цикл личиночного развития идентичен таковым у балтийской (^{10, 12}), черноморской (²) и беломорской (¹⁷) популяций данного вида. Личинки H. imbricata встречались в планктоне исследованного района

лишь в пробах, собранных в период с 11 V по 5 VI; в массовых количествах, однако, они попадались только вблизи от о. Медвежий, к югу и западу от

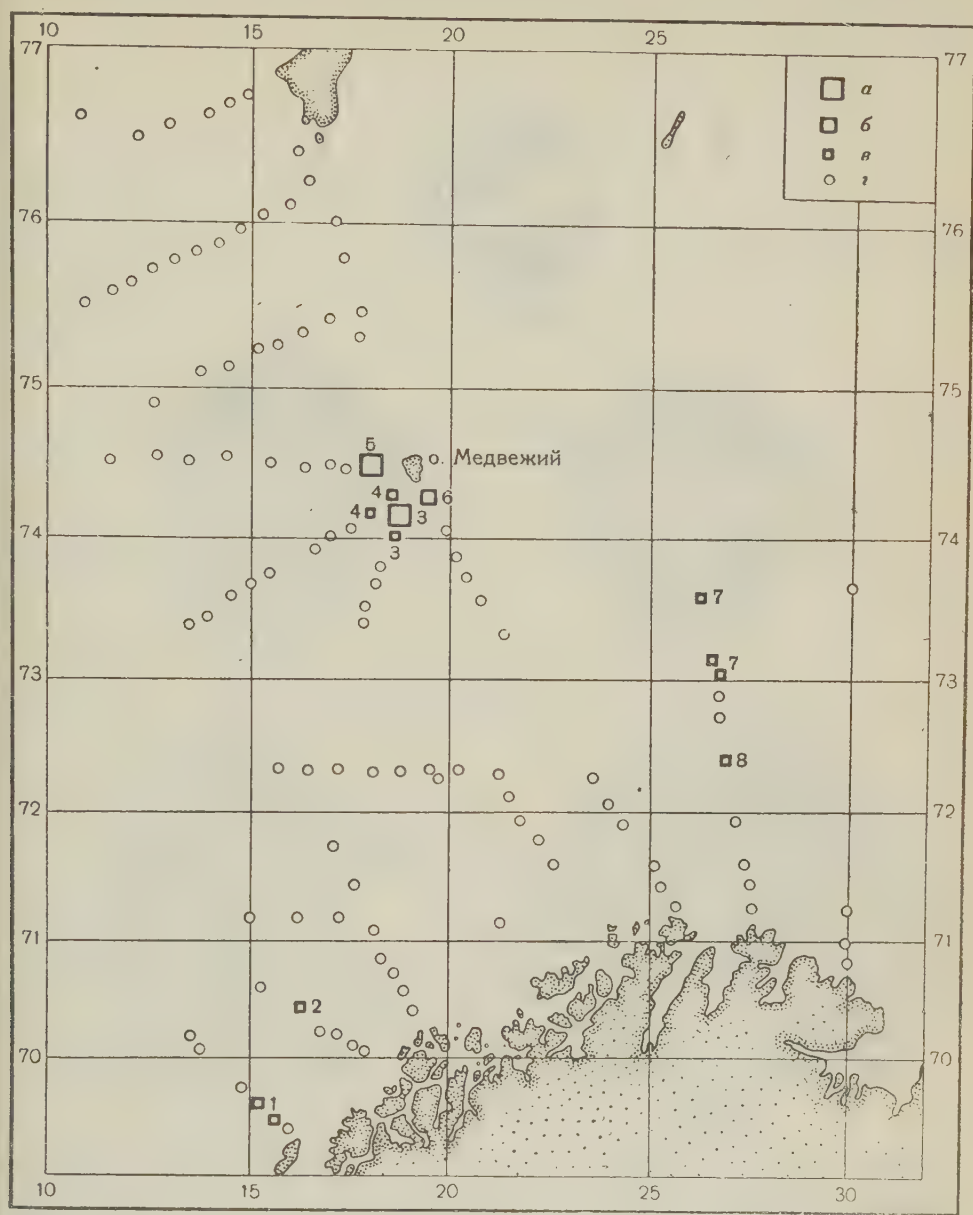


Рис. 1. Встречаемость личинок *N. imbricata* (в слое 50—0 м под 1 м² поверхности в планктоне западной части Баренцева моря в период с 11 V по 5 VI 1958 г. а — > 200, б — 50—200, в — < 50, з — личинки не встречены; 1—11 V, 2—15 V, 3—23 V, 4—24 V, 5—26 V, 6—31 V, 7—2 VI, 8—3 VI

него (рис. 1), чего и следовало ожидать, так как этот вид, несмотря на свою эврибатность, приурочен в основном к верхней сублиторали (¹).

Рассмотрим экологические особенности размножения *N. imbricata* в районе о. Медвежий. В марте — начале апреля придонная температура воды в этом районе была 0,4—1,95°, а поверхностная 2,04—2,98; личинки в пробах отсутствовали. В мае — начале июня придонная температура во-

ды была 0,21—1,94, поверхностная 0,56—1,24; личинки встречались в значительных количествах. В августе — начале сентября придонная температура воды была 2,91—3,59, поверхностная 2,98—3,74; личинки *H. imbricata* полностью отсутствовали в пробах.

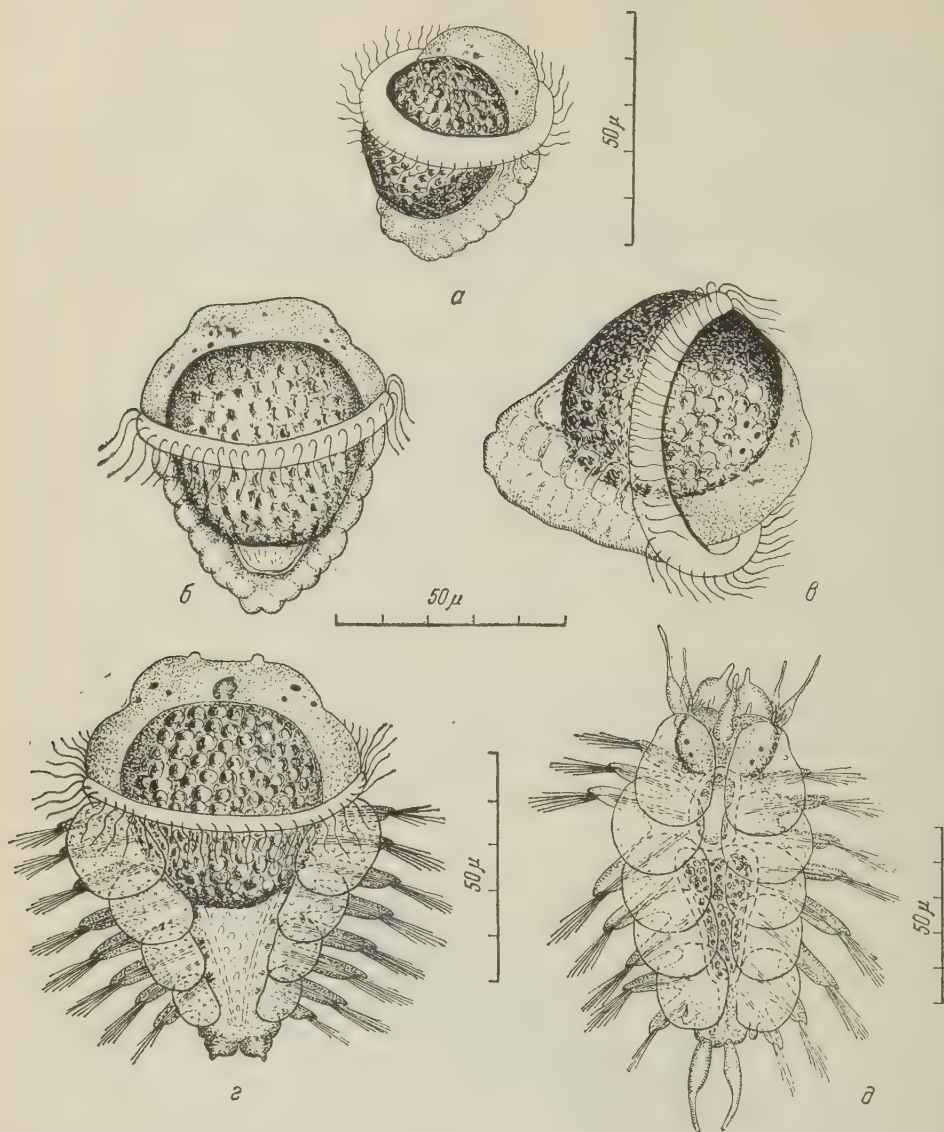


Рис. 2. Цикл личиночного развития баренцевоморской *H. imbricata*. а — трохофора (поздняя); б, в — метатрохофора; г — нектохета; д — молодая донная стадия вскоре после метаморфоза

Фитопланктон в этом районе в марте — апреле был чрезвычайно беден в июне — начале июля он представлен более обильно и в августе — начале сентября наблюдалось интенсивное цветение воды фитопланктоном вдоль западного побережья Шпицбергена, а на всех станциях от Шпицбергена до о. Медвежьего диатомеи были обильно представлены.

Сопоставим вышеуказанное с материалом по экологии размножения популяций *H. imbricata* в других морях (табл. 1).

Насколько можно судить по весьма неполным температурным данным, все эти популяции видимо начинают размножаться при близких значениях

Размножение *N. imbricata** в различных частях ареала

Акватория, район	Сезон обнаружения личинок в планктоне	Температура воды, °C		Глубина в районе измер. темп., м	Автор**
		поверхности.	придонная		
Баренцево море, о. Медвежий	V—VI	0,39—1,94	0,56—1,24	200—300	С. д.
Белое море, Великая Салма	IV—VI	0—10	—1—+6,	20—25	(17)ис.д.
Балтийское море, Зунд	Весь год	0—17,0	4,3—10,5	30—50	(12)
Изефьорд	XII—IV	0—9,0	—	—	(10)
Черное море, Севастопольская бухта	I—III	6,0—17,0	—	—	(2)
Норвежское море, побережье Норвегии	II—III	2,0—4,0***	—	—	(11)****

* *N. imbricata*—арктическо-бореальный циркумполярный вид, обычный в европейских атлантических (1,7) и в арктических морях, а также в дальневосточных морях СССР (6). ** С. д. — собственные данные. *** Среднеголетняя за март, по Эггвин (15). **** Цит. по (12).

температуры воды, являющейся, очевидно, видовой константой*. Эта закономерность, как известно, составляет суть первого правила Ортона(9).

Очевидно у этого вида не образовалось «внутривидовых физиологических рас» по Корринга (8).

В Баренцевом и Белом морях сезон размножения подавляющего большинства видов донных беспозвоночных с пелагическим развитием, в том числе и *N. imbricata*, непродолжителен, так как приурочен одновременно и к определенному отрезку годичной температурной кривой местных вод и к периоду обилия фитопланктона — основной кормовой базы их личинок (3,12-14,17). То же, очевидно, нужно сказать и о Норвежском море.

В Черном море размножение *N. imbricata* происходит лишь зимой в начале весны, так как все остальное время года температура воды здесь значительно выше той, к которой приспособился вид в своем исходном ареале.

В Балтийском море, в Изефьорде, очень сильно прогреваемом летом (10), мы видим картину, аналогичную черноморской. В Зунде размножение *N. imbricata* в течение всего года объясняется тем, что весь годичный ход температуры укладывается в пределах оптимума для данного вида, а фитопланктон более или менее обильно представлен в течение всего года.

Полярный научно-исследовательский институт
морского рыбного хозяйства и океанографии, г. Мурманск

Поступило
14 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Зацепин, Класс Polychaeta — многощетинковые черви. В определителе фауны и флоры Северных морей СССР, М., 1948. ² М. И. Киселева, Тр. Севастопольск. биол. ст. АН СССР, 9, 1957. ³ С. А. Милейковский, ДАН, 120, 6 (1958). ⁴ В. А. Свешников, Зоол. журн., 37, 1 (1958). ⁵ В. А. Свешников, ДАН, 121, 3 (1958). ⁶ П. В. Ушаков, Многощетинковые черви дальневосточных морей СССР. Определители по фауне СССР, изд. Зоол. инст. АН СССР, 1955. ⁷ P. Fauvel, Polychetes Errantes, Faune de France, 5, Paris, 1923. ⁸ P. Korringa, Ann. Biol., 33, fasc. 1—2 (1957). ⁹ J. H. Orton, J. Marine Biol. Assoc. U. K., 12, 339 (1920). ¹⁰ E. Rasmussen, Biol. Medd. Danm. Vid. Selsk., 23, № 1 (1956). ¹¹ M. Sars, Wiegmanns Arch. f. Naturgesch. Jahrg. 11, 1, Berlin, 1845. ¹² G. Thorson, Medd. Komm. Danm. Fiskeri-og, Havunders., Ser. Plankton, 4, № 1 (1946). ¹³ G. Thorson, Biol. Rev. Cambridge Philos. Soc., 25, № 1 (1950). ¹⁴ G. Thorson, Zool. Anz., 16, Suppl. Bd., 1952. ¹⁵ J. Eggvin, Rep. Norv. Fish and Mar. Inv., 6, № 5 (1940). ¹⁶ В. А. Свешников, ДАН, 103, 1 (1955). ¹⁷ В. А. Свешников, Зол. журн., 39, 6 (1959).

* Так как личинки *N. imbricata* выходят в планктон не сразу, а предварительно пройдя довольно длительное развитие до стадии поздней трохофоры под эпитрами материнского организма (17), то очевидно, размножение популяций этого вида в Черном и Норвежском морях происходит при более низкой, чем указанная для них в табл. 1, температуре воды.

Г. Е. ШУЛЬМАН

ОБ ИЗВРАЩЕНИИ ОБЫЧНОЙ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ВОЗРАСТОМ И ЖИРНОСТЬЮ АЗОВСКОЙ ХАМСЫ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 22 V 1959)

В подавляющем большинстве работ по динамике химического состава рыб, в которых рассматривается большое число видов, установлено, что процентное содержание жира в теле рыбы повышается с возрастом⁽¹⁻²⁸⁾. Это объясняется тем, что с возрастом у животных, в том числе и у рыб, происходит затухание интенсивности энергетического и белкового обмена и сдвиг

в сторону накопления жира⁽²⁹⁾. Увеличение жирности рыбы с возрастом кажется настолько неоспоримым фактом, что отмечаемые время от времени случаи падения жирности рыб с увеличением возраста рассматриваются некоторыми авторами^(10, 14, 31) как парадоксальное явление.

Изменения обычных возрастных соотношений на обратные или извращение обычного соотношения между возрастом и жирностью рыбы отмечается в нерестовый период для кефали⁽³⁰⁾ и шпрота⁽²⁶⁾. Это извращение безусловно является следствием более интенсивного расходования жира у старших возрастных групп

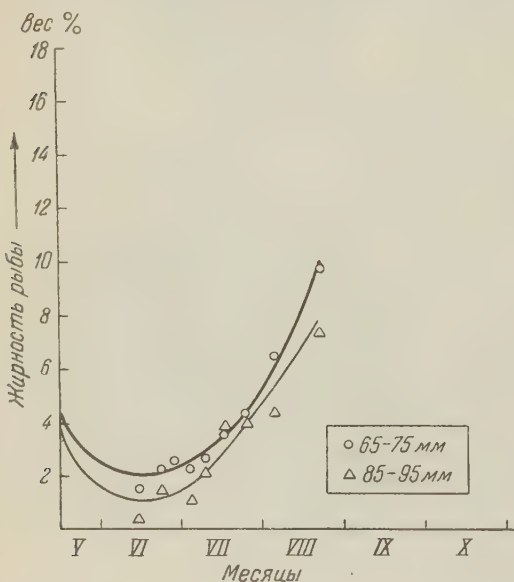


Рис. 1

по сравнению с младшими в связи с подготовкой к нересту. Однако стойкое извращение обычной зависимости иногда можно обнаружить у рыб без всякой связи с нерестом. Такие данные получены на сельди^(9, 32, 33), сардине⁽⁷⁾, салаке⁽³¹⁾, корюшке⁽³¹⁾. Никто из исследователей не делает попытки объяснить причину такого извращения. В связи с этим рассмотрим материалы, полученные нами на азовской хамсе.

Изучение жирности хамсы в связи с возрастом и размерами мы проводили в 1954 и 1955 гг. на экспериментальной базе Азчерниро, в с. Мысовка (район мыса Казантип). Хамса находилась в это время в Азовском море. Исследование проводилось на всех возрастных группах хамсы (годовиках, 2- и 3-годовиках). В каждую пробу входили только одноразмерные рыбы: в 1954 г. — 10-миллиметровые, в 1955 г. — 5-миллиметровые. В пробе в большинстве случаев было от 50 до 100 рыб. В 1954 г. материал собирался в среднем с 10-дневными, а в 1955 г. — с 5-дневными интервалами. Жирность хамсы определялась по Сокслету.

На рис. 1 и 2 представлены результаты исследования. На рис. 1 приведены данные по 1954 г.; рыбы размером 65—75 мм представляют собой здесь годовиков, размером 85—95 мм 2- и 3-годовиков. На рис. 2 представлены данные по 1955 г.; хамса размером 75—80 мм — годовики, 85—90 мм 2-годовики, 95—100 мм 3-годовики.

Миндер ⁽¹¹⁾ установил прямую линейную зависимость между возрастом и жирностью хамсы, мигрировавшей осенью 1933 г. через Керченский пролив. Как видно из полученных нами данных, прямая зависимость между жирностью и возрастом (или размерами) хамсы наблюдалась в течение лета 1955 г. Однако за все время наблюдения в 1954 г., а также в сентябре 1955 г. у хамсы имело место ярко выраженное извращение обычного соотношения между возрастом и жирностью. Интересно, что почти в эти же годы извращение обычного соотношения наблюдалось также у черноморской хамсы ^(27, 34), на что авторы этих работ, к сожалению, не обратили внимания.

Сопоставление полученных нами данных с данными по состоянию кормовой базы Азовского моря ⁽³⁵⁾ показывает, что извращение обычной зависимости между возрастом и жирностью рыбы имеет место при плохой обеспеченности хамсы кормом. Этой же причиной, по нашему мнению, объясняются случаи «извращения», которые можно обнаружить и у других рыб. Как только условия обитания существенным образом улучшаются, извращение исчезает. Это имело место у хамсы, например, в мае — июне и октябре 1955 г.

Каким же образом ухудшение условий обитания приводит к возрастному извращению жирности? Возможности хамсы в отношении использования энергии зависят, прежде всего, от количества потребляемой пищи. У животных, в том числе и у рыб, с возрастом происходит снижение эффективности использования энергии в синтетических процессах ⁽²⁹⁾. Другими словами чем старше рыба, тем больше она должна затратить энергии (а следовательно, больше съесть корма) для синтеза одинакового количества вещества. Пока обеспеченность рыбы пищей (в данном конкретном случае имеется в виду хамса) является хорошей, жировой или белковый синтез не лимитируются количеством энергии, поступающей в организм с пищей. Однако при существенном ухудшении обеспеченности рыбы кормом поступление в организм пищи сокращается, и, следовательно, уменьшается количество энергии, которое может быть использовано рыбой для обеспечения синтетических процессов. Ясно, что сокращение количества используемой энергии, отражаясь на обмене веществ всех возрастных групп, прежде и сильнее всего сказывается на синтетических процессах у старших возрастных групп. Закономерность — чем рыба моложе, тем в меньшей степени отражается на синтетических процессах ухудшение условий обитания, — очень хорошо можно проследить по нашим материалам 1955 г. В июне 1955 г. обеспечен-

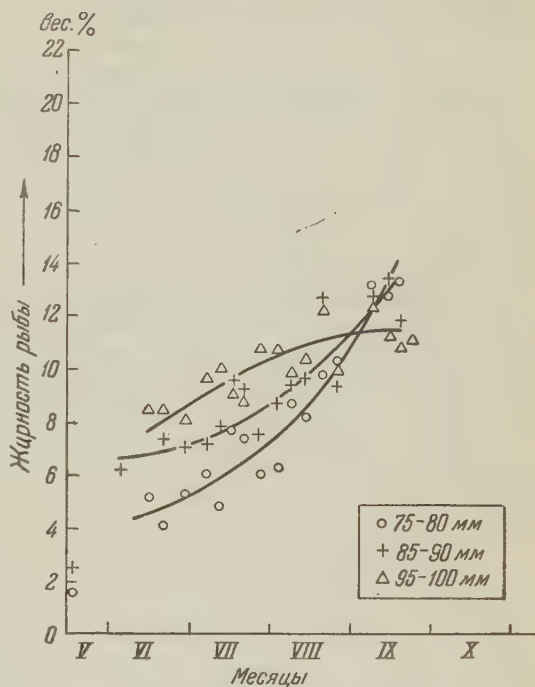


Рис. 2

ность хамсы кормом была хорошей, извращения зависимости не наблюдалось. В июле и августе кормовая база хамсы неуклонно ухудшалась по сравнению с июнем. В результате этого интенсивность жиронакопления у 3-годовиков понизилась, у 2-годовиков ее повышение шло значительно более медленными, чем обычно, темпами, и лишь у годовиков рост интенсивности жиронакопления был нормальным. В итоге разница в жирности хамсы разных возрастных групп стала уменьшаться, пока не исчезла совсем. А в сентябре налицо было уже четкое извращение обычной зависимости. В 1954 г. извращение у хамсы наблюдалось потому, что условия нагула были плохими в течение всего времени пребывания хамсы в Азовском море.

Из сказанного следует, что характер зависимости между возрастом и жирностью хамсы может быть хорошим показателем ее биологического состояния. Извращение обычной зависимости указывает на то, что накопление жира хамсой осуществляется ненормально, т. е. что рыба получает слишком мало энергии с кормом для того, чтобы обеспечить старшим возрастным группам высокие темпы жиронакопления. Не случайно поэтому четкая прямая зависимость между жирностью и размерами хамсы, особенно в Керченском проливе, наблюдалась тогда, когда и жирность рыбы была высокой, т. е. когда условия для накопления жира были хорошими. Поэтому, вероятно, можно выдвинуть такое положение: чем лучше условия нагула для хамсы в Азовском море, тем выше ее жирность осенью при выходе в Черное море и тем ярче выражена прямая зависимость между жирностью и размерами хамсы. Характеристикой условий нагула хамсы может служить не только жирность хамсы осенью в проливе, но и отношение между возрастной зависимостью жирности рыбы в Керченском проливе в данном году и возрастной зависимостью жирности в том году, когда условия нагула считались наилучшими.

Азовско-Черноморский научно-исследовательский
институт морского рыбного хозяйства и океанографии

Поступило
6 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Lichtenfeldt, Arch. ges. Physiol., **103**, 353 (1904). ² С. W. Greene, Bull. U. S. Bureau of Fish, **33**, 69 (1914). ³ J. Johnstone, Ann. Rep. Lanc. Sea Fish Labor., **28**, 16 (1920). ⁴ D. B. Dill, J. Biol. Chem., **48**, 93 (1921). ⁵ К. А. Киселевич, Рыб. хоз., кн. 3, 1923, стр. 39. ⁶ J. R. Bruce, Biochem. J., **18**, 469 (1924). ⁷ F. N. Clark, Fish Bull., № 12, 1 (1928). ⁸ А. А. Лазаревский, Тр. Центр. научн.-иссл. инст. рыбн. хоз., **3**, 49 (1931). ⁹ Т. Lexow, Nordnorges sildolveindustri en kemiskteknisk undersokelse, Trondheim, 1925, s. 125. ¹⁰ В. И. Вещезеров, Тр. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. рыбн. пром., **3**, 13 (1934). ¹¹ Л. П. Миндер, Тр. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. рыбн. пром., **3**, 3 (1934). ¹² J. A. Lovern, H. Wood, J. Marine Biol. Assoc., **22**, 281 (1937). ¹³ О. Н. Юданова, Тр. Полярн. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океаногр., в. 4, 95 (1939). ¹⁴ И. В. Кизеветтер, Изв. Тихоокеанск. научн.-иссл. инст. рыбн. хоз. и океаногр., **21**, 3 (1942). ¹⁵ Е. П. Сафонова, Рыб. хоз., № 9, 24 (1946). ¹⁶ А. М. Драгунов, Тр. Азчерниро, в. 14, 143 (1950). ¹⁷ K. Chidambaram, C. G. Krishnamoorthy et al., Proc. Indian Acad. Sci., **35**, 34 (1952). ¹⁸ П. Н. Бризинова, В. С. Кирпичников, Зоол. журн., **31**, 867 (1952). ¹⁹ Г. С. Карзинкин, Основы биологической продуктивности водоемов. М., 343 (1952). ²⁰ Т. В. Сергеева, Тр. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океаногр., **20**, 4 (1952). ²¹ M. Lühmann, Kieler Meeresforsch., **9**, 213 (1953). ²² М. Н. Кривобок, Тр. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океаногр., **24**, 102 (1952). ²³ П. М. Пожогина, М. Э. Канд, Тр. Латв. отд. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океаногр., в. 1, 225 (1953). ²⁴ О. И. Тарковская, Тр. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океаногр., **24**, 117 (1953). ²⁵ S. D. Gerking, Ecology, **35**, 490 (1954). ²⁶ S. Morawa, Zs. f. Fischerei, **4**, 101 (1955). ²⁷ А. Asara, Gen. Fish. Counc. of Mediter., Istanbul, 1956, p. 151. ²⁸ В. А. Амосов, Вопр. ихтиологии, в. 6, 55 (1956). ²⁹ А. В. Нагорный, Уч. зап. Харьк. унив., **25**, 39 (1947). ³⁰ Р. А. Миндер, Рыб. хоз., № 10, 58 (1950). ³¹ Л. С. Леви́ева, Тр. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океаногр., **23**, 182 (1952). ³² R. S. Wimmerly, J. du Conseil, **13**, 338 (1938). ³³ И. П. Левандов, Рыб. хоз., № 2, 37 (1950). ³⁴ Н. Ф. Тараненко, Сборн. аннот. работ. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океаногр., в. 4, 11 (1957). ³⁵ А. Н. Новожилова, Сборн. аннот. работ Всесоюзн. научн.-иссл. инст. морск. рыбн. хоз. и океаногр., в. 1, 5 (1958).

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

И. М. МЕДВЕДЕВА

СЛЕЗНО-НОСОВОЙ ПРОТОК И ЕГО СВЯЗЬ С ПОКРОВНЫМИ
КОСТЯМИ LACRYMALE И SEPTOMAXILLARE
У RANODON SIBIRICUS

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 22 V 1959)

Вопрос о происхождении слезно-носового протока до последнего времени оставался спорным. Мнение о том, что слезно-носовой проток является новообразованием, возникшим только у наземных позвоночных⁽¹⁾, подкреплялось сравнительно эмбриологической работой Ватанабе, изучившего развитие протока у 6 видов хвостатых и бесхвостых амфибий и пришедшего к тому же заключению⁽²⁾. Однако в более ранних работах высказывались и другие взгляды на происхождение протока. Борн, первым описавший слезно-носовой проток у амфибий, предполагал, что он происходит от аналогов боковой линии рыб⁽³⁾. Эллис гомологизировал слезно-носовой проток с каналом задней ноздри рыб⁽⁴⁾; к этой же точке зрения пришел Ярвик⁽⁵⁾.

Появившаяся в 1958 г. работа И. И. Шмальгаузена дает иное освещение вопроса⁽⁶⁾. Исследования развития слезно-носового протока у наиболее примитивных представителей современных хвостатых амфибий, относящихся к сем. Hynobiidae, — *Hynobius kayserlingii*, *Ranodon sibiricus* и *Onychodactylus fischeri*, а также сравнение с развитием протока у других видов амфибий дали автору возможность установить тесную связь с протоком костей lacrymale и septomaxillare, которые закладываются в соединительнотканной оболочке слезно-носового протока (lacrymale — в его средней части, septomaxillare — у места впадения протока в обонятельный мешок) и развиваются как типичные мембранные кости. Полученные данные позволили И. И. Шмальгаузену, в согласии с Ярвиком, гомологизировать lacrymale и septomaxillare с покровными костями infraorbitale anterior и rostrale latere, соответственно, костных рыб, а слезно-носовой проток — с предлазничной частью инфраорбитального канала боковой линии рыб. Однако, как подчеркивает автор, эта гомология не исключает частичной гомологии протока с каналом задней ноздри рыб, и наиболее вероятным представляется двойственное происхождение слезно-носового протока.

Настоящая работа является экспериментальной проверкой этих положений. Материалом послужили эмбрионы *Ranodon sibiricus* — вида, у которого сохранился ряд примитивных признаков, очень важных для целей данного исследования; хорошо выраженный слезно-носовой проток, наличие боковых костей — lacrymale и septomaxillare, а также примитивность расположения линий сейсмочувствительных органов головы. Производилось удаление резюмтивного материала слезно-носового протока в месте его предполагаемой локализации — области орбито-назального выступа (flexura lacrymalis) инфраорбитальной плакоды, в момент образования этого выступа (эмбрионы 12—15 мм длины, рис. 1). Нужно пояснить, что на стадии, на которой производилась операция, закладки протока еще нет, так как ее первая морфологическая дифференцировка наступает значительно позднее — че-

рез 1—1,5 мес. после операции, у личинок 27—28 мм длины, — так что в данном случае речь идет лишь о возможном материале будущей закладки слезно-носового протока.

Всего было оперировано 45 эмбрионов. Фиксация производилась в различные сроки для получения полной картины развития. Последние экземпляры зафиксированы во второй половине метаморфоза, через 192 дня после операции. Поскольку полного материала по развитию *Ranodon sibiricus*

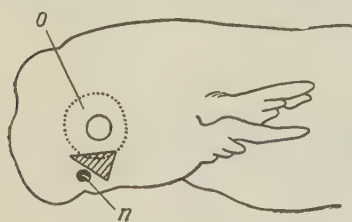


Рис. 1. Голова эмбриона 14 мм длины. Область экстирпации заштрихована. *n* — ноздря, *o* — глаз

в руках исследователей до сих пор не было, точное время закладки протока не было известно, и 11 личинок оказались зафиксированными на слишком ранних стадиях.

Из оставшихся 34 личинок у 3 на оперированной стороне развился нормальный проток, что, по-видимому, говорит о неполноте удаления и последующей регуляции материала. Нужно отметить, что одна из этих личинок была зафиксирована на стадии первоначальной дифференцировки закладки протока (см. (6), рис. 1), так что сам проток при даль-

нейшем развитии, возможно, имел бы отклонения от нормы. Во всех остальных случаях фиксации на этой стадии (6) никаких следов закладки протока на оперированной стороне не было. Кроме того, среди личинок, фиксированных на более поздних стадиях (пос-

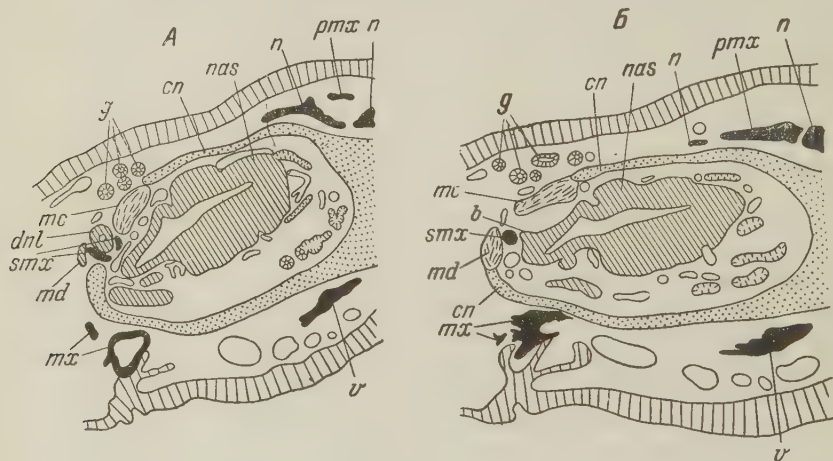


Рис. 2. Поперечный разрез головы личинок 80 мм длины (А слезно-носовой проток есть) и 83 мм длины (Б слезно-носового протока нет) на уровне проксимальной части протока. *cn* — хрящ обонятельной капсулы, *dnl* — слезно-носовой проток, *g* — железы, *mc* — *m. constrictor naris*, *md* — *m. dilatator naris*, *mx* — *maxillare*, *n* — *nasale*, *nas* — обонятельный мешок, *pmx* — *praemaxillare*, *v* — *vomer*, *e* — вырост стенки обонятельного мешка, являющийся самой проксимальной частью слезно-носового протока

ледние во второй половине метаморфоза), имеется еще 5 случаев полного отсутствия протока. Следовательно, презумптивный материал слезно-носового протока действительно располагается в области орбито-назального выступа инфраорбитальной плакоды.

В остальных 20 случаях на оперированной стороне образовался слезно-носовой проток, но он оказался дефектным (укорочение длины, уменьшение диаметра, отсутствие латеральной ветви или вообще разветвления дистального конца, недоразвитие проксимального или дистального концов) и показывал заметное отставание в развитии по сравнению с неоперированной стороной. Все эти явления говорят о нехватке материала для построения про-

ка. Однако самая проксимальная часть протока, расположенная у места впадения его в обонятельный мешок, именно в его латеральный дивертикул, может развиваться при полном отсутствии протока (1 случай рис. 2Б), а также закладывается независимо как вырост стенки обонятельного мешка во всех случаях, когда проток недоразвит и присоединяется к дорсальной стенке входного канала ноздри (5 случаев). В 4 случаях полного отсутствия протока самой проксимальной его части также нет, но в 3 из них фиксация была произведена как раз на стадии образования дорсального выступа дивертикула, который и составляет самую проксимальную часть протока (личинки 45—50 мм длины), а на оперированной стороне вообще отмечается отставание развития, — следовательно, этот выступ мог бы образоваться и на более поздних стадиях. В последнем из этих случаев личинка была зафиксирована во время метаморфоза; выраженного дорсального выступа дивертикула нет, но тут нужно учесть возможность его редукции в связи с отсутствием остальной части слезно-носового протока, тем более, что septomaxillare в этом случае есть. Таким образом, имеющиеся случаи отсутствия дорсального выступа дивертикула при отсутствии слезно-носового протока не противоречат фактам независимого образования этого выступа.

Одним из дефектов развития протока является отсутствие латеральной ветви. Отсутствия медиальной ветви при наличии латеральной не наблюдалось ни разу. Этот факт, наряду с имеющимися место случаями независимой закладки латеральной ветви в виде выроста эпителия кожи (отмечалось ранее И. И. Шмальгаузенем), говорит о том, что медиальная ветвь является непосредственным продолжением основного ствола слезно-носового протока, а латеральная, вероятно, является производным отдельной закладки.

Lacrugmale закладывается в соединительнотканной оболочке средней части протока у личинок 48—50 мм длины. Во всех случаях отсутствия слезно-носового протока lacrugmale полностью отсутствует. У личинок, зафиксированных во второй половине метаморфоза, образующийся за счет отсутствия lacrugmale дефект восполняется увеличением maxillare, которая разрастается дорсально и прикрывает praefrontale с наружной стороны. В случаях образования дефектного, отстающего в развитии протока lacrugmale либо не образуется совсем, либо оказывается значительно недоразвитой по сравнению с неоперированной стороной. Ниже мы приводим таблицу, показывающую количество личинок с тем или иным соотношением в развитии слезно-носового протока и lacrugmale на оперированной стороне в тех случаях, когда на неоперированной стороне lacrugmale уже образовалась (табл. 1).

Таким образом, lacrugmale не только тесно связана в своем развитии со слезно-носовым протоком, но и полностью от него зависит.

Septomaxillare закладывается в норме значительно позже, чем lacrugmale, — перед самым метаморфозом или во время него. Разрыв во времени у различных личинок может быть очень большим. На поздних стадиях, когда septomaxillare в норме уже имеется, было зафиксировано только несколько личинок, поэтому материал для окончательного разрешения вопроса оказался недостаточным, однако некоторые определенные результаты все же получены. У двух личинок, зафиксированных во второй половине метаморфоза, главная часть слезно-носового протока отсутствует полностью, а septomaxillare в обоих случаях оказывается развитой, но вместо обычной для нее кольцеобразной формы имеет вид сплошного круглого костного узелка (рис. 2). У одной из этих личинок дорсальный выступ дивертикула имеется, другой — его наличие сомнительно, но можно, как указывалось выше, предполагать его редукцию.

Таблица 1

	Lacrugmale		
	есть	нет	недоразвита
Протока нет	0	5	0
Проток дефектный или недоразвит	11	7	11

Таким образом, в настоящей работе с несомненностью удалось показать, что презумптивный материал главной части слезно-носового протока на ранних стадиях развития располагается в области орбито-назального выступа инфраорбитальной плакоды. *Lacrymale* в своем развитии полностью зависит от степени развития средней части слезно-носового протока, показывая при этом отношения, характерные для каналовых костей костных рыб и являясь, насколько известно, единственным примером сохранения таких отношений у современных наземных позвоночных. Отсюда следует, что главная часть слезно-носового протока ведет свое происхождение от предглазничной части инфраорбитального канала рыб, для которой *lacrymale* является каналовой костью.

Однако самая проксимальная часть слезно-носового протока, имеющая вид дорсального выступа латерального дивертикула, закладывается независимо, вне связи с его главной частью и из другого материала, а именно за счет ткани самого обонятельного мешка, что очень хорошо согласуется с данными Ватанабе о наличии в носовом отрезке протока ресничного эпителия, характерного для эпителия выстилки обонятельного мешка, но отсутствующего на всем остальном протяжении слезно-носового протока. Следовательно, самая проксимальная часть протока по своему происхождению связана с органом обоняния, а не с инфраорбитальным каналом сейсмочувствительных органов, как его главная часть.

Локализация закладки латеральной ветви протока указывает на ее происхождение от инфраорбитального канала сейсмочувствительных органов, и, вероятно, от какой-либо его ветви, о чем говорит некоторая самостоятельность закладки.

Septomaxillare не показывает такой полной зависимости в развитии от слезно-носового протока, как *lacrymale*, но изменение ее формы в случае отсутствия протока из кольцеобразной в круглую явно указывает на ее первоначальную связь с протоком и первичное каналовое происхождение, которые впоследствии могли быть затухены возникновением вторичных зависимостей, например, с *musculus dilatator naris*, который к ней прикрепляется.

Полученные результаты убедительно свидетельствуют как о двойственном происхождении слезно-носового протока, так и о том, что главная его часть происходит от предглазничной части инфраорбитального канала костных рыб, подтверждая, таким образом, выводы И. И. Шмальгаузена о происхождении протока (⁶, ⁷).

Зоологический институт
Академии наук СССР

Поступило
15 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. Franz, Handb. d. vergl. Anat. d. Wirbeltiere, 2, 2, Berlin-Wien, 1934, s. 989.
² M. Watanabe, Anat. Anz., 82 (1936). ³ G. Born, Morph. Jb., 2 (1876). ⁴ E. P. Allis, J. Anat., 66 (1932). ⁵ E. Jarvik, Zool. Bidrag. Uppsala, 21 (1942). ⁶ И. И. Шмальгаузен, Зоол. журн., 37, в. 4 (1958). ⁷ И. И. Шмальгаузен, Зоол. журн., 37, в. 11 (1958).

Н. А. ВАХРАМЕЕВА и А. А. НЕЙФАХ

**СРАВНЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ РАДИО- И ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
В ПРОЦЕССЕ ДРОБЛЕНИЯ ЯИЦ ВЬЮНА (MISGURNUS FOSSILIS)**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 26 V 1959)

Выяснение природы действия ионизирующей радиации на клетку во многом сводится к пониманию специфичности действия этого агента. Однако воздействие конечного эффекта (мутации и хромосомные aberrации) после таких разных видов воздействия, как радиация, повышение температуры или радиомиметические вещества, не позволяет судить об их специфичности. Различия могут быть выявлены только таким методом, который дает информацию о самой природе взаимодействия повреждающих факторов со структурами клетки. Этим методом может служить сравнение чувствительности к различным агентам в ходе циклических изменений, например таких, которые осуществляются в процессе клеточного деления. Если первичным объектом поражения являются хромосомы, а эффектом — их поломки, то различия в характере взаимодействия могли бы сказаться в неодинаковой зависимости от состояния повреждаемых структур в момент воздействия. Вместе с тем сама природа изменений радиочувствительности в ходе митоза до сих пор остается совершенно неясной.

В настоящей работе сравнивались рентгеновское излучение и кратковременное действие повышенной температуры. Если в отношении радиации большее поражение ядра (так же, как и большее значение ядерных повреждений для клетки) является достаточно хорошо установленным⁽¹⁾, то в отношении температуры это совсем не очевидно. Однако в ряде случаев повышенная температура действует определенно через ядро⁽²⁾, ее большое сходство с радиацией можно видеть в характере хромосомных нарушений^(3, 4).

Объектом были выбраны дробящиеся яйца вьюна *Misgurnus fossilis*. Синхронность клеточных делений внутри икринок и между ними, а также протота количественного учета чувствительности (по выживаемости зародышей) дали основание широко использовать ранние деления дробления во многих радиобиологических работах — на морских ежах⁽⁵⁾, амфибиях^(6, 7), рыбах^(8, 9). Искусственно оплодотворенная икра, взятая от одной самки, помещалась в сосуд, в котором поддерживалась постоянная и равномерная температура (8°). После специальных предварительных опытов в качестве повреждающего температурного воздействия было выбрано нагревание в течение 6 мин. при температуре $32 \text{ или } 33 \pm 0,1^\circ$, которое осуществлялось в ультратермостате. Рентгеновское облучение производилось на аппарате РУП-1; 80 кв, 15 ма, 100 г/мин, доза 500 г.

Опыт состоял в том, что из общего сосуда с икрой незадолго перед появлением двух бластомеров строго одновременно каждые 7 или 8 мин. отбирались по две порции икры (по 200—250 икринок в каждой), из которых одна подвергалась нагреванию, а другая в то же время — облучению. В каждом опыте удавалось исследовать 10—15 точек и охватить 1,5—2 часа развития, то при указанной температуре соответствовало более чем двум митотическим циклам. После облучения или нагревания икра помещалась в чашки

Петри (18°), в которых осуществлялось ее дальнейшее развитие. Объем воды и икры, переносимой в ультратермостат и обратно, был так мал по сравнению с объемами воды, в которые помещалась икра, что нагревание икры от 18 до 32° и обратное охлаждение было практически мгновенным. На стадии ранней — средней бластулы отбирались неоплодотворенные икринки, а на стадиях начала подвижности и перед выклевом подсчитывалось количество погибших. Радио- и термочувствительность выражались в процентах выживаемости по отношению к числу оплодотворенных икринок.

На стадии гастрюляции часть материала фиксировалась в смеси Карнуа для учета хромосомных aberrаций. Они подсчитывались на давленных препаратах, окрашенных ацетокармином и приготовленных раздавливанием

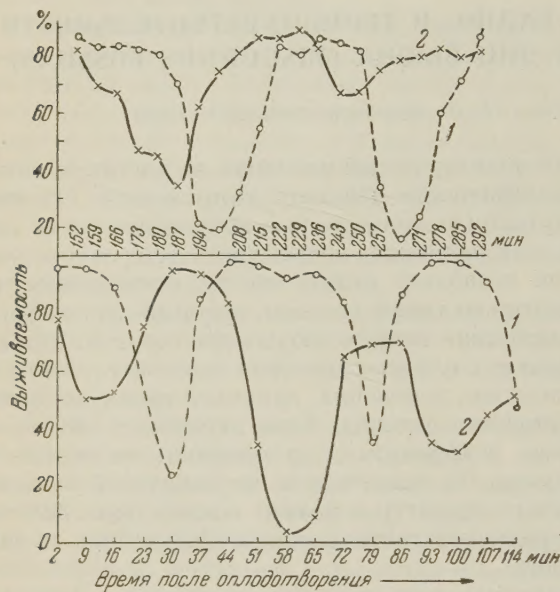


Рис. 1. Изменение чувствительности к радиации и к действию повышенной температуры в ходе делений дробления. 1 — действие радиации, 2 — действие повышенной температуры. Данные двух опытов

ности и терморезистентности. Обе кривые как бы сдвинуты относительно друг друга, и величина этого сдвига в пределах ошибки опыта все время постоянна. При температуре опыта 18° она составляет 20—25 мин. или «температурная» кривая отстает от радиационной на 0,40—0,45 митотического цикла.

На рис. 2 представлены также данные по частоте хромосомных aberrаций, полученных при обоих видах воздействия. Надо отметить, что на имеющихся препаратах не было обнаружено заметных различий в характере хромосомных aberrаций — мосты, фрагменты, задержки были внешне одинаковы после обоих воздействий.

Как это показано для выюна (9), кривая частоты хромосомных aberrаций достаточно точно следует за кривой смертности и частотой уродств зародышей. Аналогичная картина получена и в настоящей работе: чем выше смертность при облучении на данной фазе митотического цикла, тем больше частота хромосомных aberrаций. Совершенно такая же зависимость обнаруживается и при действии повышенной температуры. Кривая частоты хромосомных aberrаций зеркально отражает кривую выживаемости — чем выше выживаемость, тем меньше хромосомных нарушений.

Все данные радиобиологической литературы указывают на ядро как на наиболее поражаемый радиацией и, вместе с тем, наиболее ответственный за

икринок между предметным и покровным стеклами. Количество aberrаций выражалось в виде процента неправильных поздних анафаз и телофаз по отношению к общему числу клеток на этих стадиях митоза. Для каждой точки подсчитывалось 100—120 таких клеток, которые удавалось найти при просмотре 2—3 икринок.

Результаты опытов приведены на рис. 1 и 2. Во всех случаях можно видеть, что как по отношению к повышенной температуре, так и по отношению к радиации чувствительность икринок периодически меняется, причем ритм ее изменений строго совпадает с ритмом делений дробления.

Однако периоды максимальной радиочувствительности и радиорезистентности определенно не совпадают с периодами термочувствительности и терморезистентности.

жизнедеятельность клетки компонент (1). Сопоставляя эти данные с тем, что кривая выживаемости совпадает с ритмом митотических циклов и с частотой хромосомных aberrаций, нельзя отрицать причинную связь между этими явлениями. Нет оснований сомневаться в том, что именно изменения в структуре хромосом во время митоза определяют их большую или меньшую повреждаемость, а уже степень повреждения хромосом определяет нарушение развития и смерть зародышей после облучения.

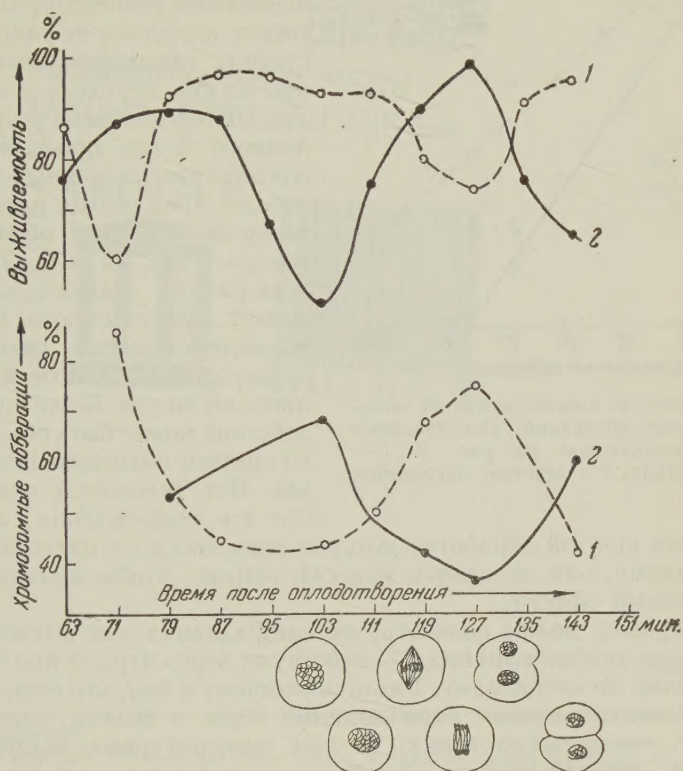


Рис. 2. Изменение выживаемости и частоты хромосомных aberrаций в зависимости от момента радиационного (1) или температурного (2) воздействия. Внизу схематично представлены фазы митотического цикла по В. Н. Беляеву и Г. В. Покровской (9) (см. текст)

На рис. 3 показана зависимость выживаемости от частоты хромосомных aberrаций как для температурного, так и для радиационного воздействий (для построения графика использованы данные, приведенные на рис. 2). Определенно видно, что при обоих видах воздействий количество погибших прямо пропорционально частоте хромосомных нарушений. Вместе с тем, очевидно, что коэффициенты пропорциональности для действия повышенной температуры выше, чем для радиации, т. е. при одинаковом числе aberrаций облученные зародыши погибают в меньшем проценте случаев. Это, однако, вряд ли может быть связано с дополнительным повреждением других структур, например цитоплазматических, так как в этом случае обе прямые лежали бы параллельно друг другу. В данном же случае дополнительный повреждающий фактор, увеличивающий эффект «температурных» хромосомных aberrаций, растет пропорционально их частоте и, следовательно, так же зависит от фазы митотического цикла, как и сами aberrации. Естественнее всего предположить, что сами хромосомные aberrации, вызванные нагреванием, носят несколько иной характер, чем вызванные радиацией: или они приводят к более тяжелым для клетки последствиям, или так рано эли-

минируются, что на стадии гастролы, когда производился подсчет, часть из них уже не могла быть обнаружена.

У нас нет достаточно четких доказательств в пользу того, что температура повреждает только ядро и что она действует только через ядро.

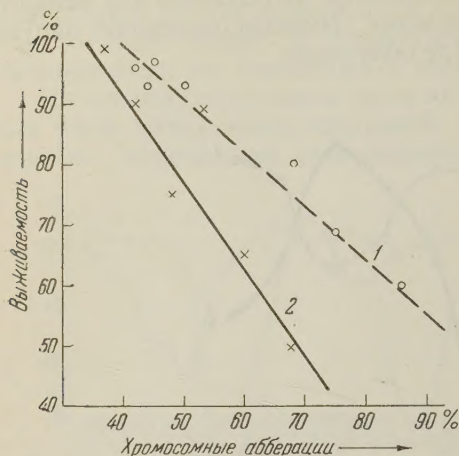


Рис. 3. Зависимость выживаемости от частоты хромосомных aberrаций. Использованы данные, представленные на рис. 2. 1 — действие радиации, 2 — действие нагревания

Более того, некоторые факты говорят об обратном. Так, например, при использованных в настоящей работе температурах (32 и 33°) гибель наступает не раньше, чем на стадиях сформированного зародыша, но при переходе к немного более высоким температурам или к немного более продолжительному воздействию указанных температур гибель яйца может наступить уже во время тепловой обработки или вскоре вслед за ней. Так как на этих ранних стадиях ядро не оказывает существенного влияния на жизнедеятельность развивающегося зародыша⁽¹⁰⁾, то и эффект этих лишь несколько более сильных воздействий может быть объяснен только прямым повреждением цитоплазмы. Нет оснований предполагать, что эти повреждения совершенно

отсутствовали при той обработке, которая применялась в настоящей работе, но, по-видимому, они оказались недостаточными, чтобы вызвать сколь-нибудь заметный эффект.

Таким образом, можно полагать, что как радиация, так и температура — при достаточно слабых влияниях — действуют через ядро, а при более сильных — и прямо на цитоплазму. Различия состоят в том, что если для радиации разрыв между дозами, поражающими ядро, и дозами, поражающими цитоплазму, чрезвычайно велик, то для температурных воздействий он, по-видимому, гораздо меньше. Однако количественное сравнение радиации с температурой в этом отношении требует выбора единиц, эквивалентных для обоих видов воздействий.

Определенный интерес представляют данные о том, какие конкретные фазы митоза более и какие менее чувствительны к повышению температуры. Сопоставление результатов настоящей работы с данными В. Н. Беляевой и Г. В. Покровской позволяют это приблизительно установить. На рис. 2 под нашими данными приведены схемы фаз митоза из работы⁽⁹⁾ так, что пики радиочувствительности совпадают друг с другом. Одинаковые температуры и достаточно близкое совпадение продолжительности митотического цикла в обоих опытах (56 и 63 мин.) делает такое совмещение правомочным. Из рис. 2 видно, что если наибольшая радиочувствительность наблюдается на стадии поздней анафазы — ранней телофазы, то наибольшая термочувствительность приходится на раннюю профазу. Если наиболее радиорезистентной оказывается поздняя интерфаза, то резистентность к действию повышенной температуры должна быть отнесена к телофазе.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
20 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Л. Астауров, Бюлл. МОИП, **63**, 35 (1958).
- ² В. П. Острякова-Варшавер, ДАН, **83**, 921 (1952).
- ³ D. Davidson, Chromosoma, **9**, 216 (1958).
- ⁴ U. Lieder, Zs. Fischer., **3**, 479 (1954).
- ⁵ P. S. Henshaw, Am. J. Roent. Rad., **43**, 917 (1940).
- ⁶ Я. Л. Шехтман, Сборн. Свет. рентгенология, М., 1934.
- ⁷ W. Luther, Strahlentherapie, **62**, 436 (1938).
- ⁸ А. А. Нейфах, ДАН, **109**, 943 (1956).
- ⁹ В. Н. Беляева, Г. В. Покровская, ДАН, **125**, № 3, 1259 (1959).
- ¹⁰ А. А. Нейфах, Журн. общ. биол., **20**, 3 (1959).